

Doc. 1-1 on ss 7 from WPIL using MAX

Derwent Information

Synthetic layered silicate for detergent compsns. co-builder - contg. magnesium, alkali and aluminium, having smectite-like crystal phase and reduced swelling capacity

Patent Number : EP-209840

International patents classification : C01B-033/40 C01B-033/20 C11D-003/12

• Abstract :

EP-209840 A New synthetic, finely-divided, water-insol. layered silicates having a smectite-like crystal phase, but increased amts. of bonded alkali and silicate and a highly reduced swelling capacity w.r.t. pure layered silicates of this type, have the oxide summation formula $MgO \cdot aM_2O \cdot bAl_2O_3 \cdot cSiO_2 \cdot nH_2O$, (I). In (I) $M=Na$, opt. together with Li , provided that the molar ratio Na/Li is at least 2; $a=0.05-0.4$, $(0.15-0.3)$; $b=0.3$ $(0-0.1)$; $c=1.2-2$ $(1.3-1.5)$; $n=0.3-3$ (where n is the water bonded in the crystal phase), and the ratio a/b is pref. at least 3.

Detergent, and cleansing compsns. contg. synthetic zeolites in the builder system are claimed.

USE - (I) are used as detergent raw materials in detergents-and cleansing compsns., esp. textile-detergents. Detergent and cleansing compsns. based on synthetic surfactants and a builder system, contain finely-divided, crystalline, synthetic aluminosilicates or zeolite-type or a phosphate, together with co-builders, consisting at least partly of (I), for increasing the prim. and/or sec. washing-powder. (0/0)

EP-209840 B New synthetic, finely-divided, water-insol. layered silicates having a smectite-like crystal phase, but increased amts. of bonded alkali and silicate and a highly reduced swelling capacity w.r.t. pure layered silicates of this type, have the oxide summation formula $MgO \cdot aM_2O \cdot bAl_2O_3 \cdot cSiO_2 \cdot nH_2O$, (I). In (I) $M=Na$, opt. together with Li , provided that the molar ratio Na/Li is at least 2; $a=0.05-0.4$, $(0.15-0.3)$; $b=0.3$ $(0-0.1)$; $c=1.2-2$ $(1.3-1.5)$; $n=0.3-3$ (where n is the water bonded in the crystal phase), and the ratio a/b is pref. at least 3.

Detergent, and cleansing compsns. contg. synthetic zeolites in the builder system are claimed.

USE - (I) are used as detergent raw materials in detergents-and cleansing compsns., esp. textile-detergents. Detergent and cleansing compsns. based on synthetic surfactants and a builder system, contain finely-divided, crystalline, synthetic aluminosilicates or zeolite-type or a phosphate, together with co-builders, consisting at least partly of (I), for increasing the prim. and/or sec. washing-powder. (66pp Dwg.No.0/0)

EP-209840 B Synthetic, finely divided, water-insoluble layer silicates having a smectite-like crystal phase, but increased contents of bound alkali and silicate and a distinctly reduced swelling power V_s/V in aqueous suspension (determined at the quotient of the sediment volume (V_s) /total volume (V) after preliminary treatment with excess soda solution, careful washing and 20 hours after suspension in 9 parts by weight water/1 part by weight layer silicate) of less than 0.6 by comparison with pure layer silicates of this type, with the following oxide summation formula $MgO \cdot aM_2O \cdot bAl_2O_3 \cdot cSiO_2 \cdot nH_2O$ in which M represents sodium, optionally together with lithium, with the proviso that the molar ratio of sodium to lithium is at least 2, and in which the parameters a , b , c and n each represent a number in the following ranges: $a = 0.05$ to 0.4 $b = 0$ to 0.3 $c = 1.2$ to 2.0 $n = 0.3$ to 3.0 n standing for the water bound in the crystal phase. (41pp)

US4737306 A Novel synthetic finely-divided water-insoluble layered silicate has a mixed crystal syst. contg. a smectic-like crystal phase which is irregularly permeated by crystalline sodium polysilicate, and the oxide summation formula $MgO \cdot aM_2O \cdot bAl_2O_3 \cdot cSiO_2 \cdot nH_2O$.

M is Na , or a Na/Li mixt. in mol. ratio 2 or more; n is 0.3-3.0; a is 0.05-0.4; b is 0-0.3; and c is 1.2-2.0. Layered silicate has swelling power (V_s/V) less than 0.6, where V_s is sediment vol., and V is total vol. of silicate in aq. suspension.

USE - As builder constituent of low-phosphate and phosphate-free laundry detergents contg. synthetic surfactants. (17pp)

• Publication data :

Patent Family : EP-209840 A 19870128 DW1987-04 Ger 66p *

AP: 1986EP-0109717 19860716 DSR: AT BE CH DE FR GB IT

LI NL

DE3526405 A 19870205 DW1987-06 AP: 1985DE-3526405

19850724

JP62027320 A 19870205 DW1987-11 AP: 1986JP-0175472

19860724

US4737306 A 19880412 DW1988-17 17p AP: 1986US-

0883256 19860708

ES2000762 A 19880316 DW1989-18 AP: 1986ES-0000617

19860724

EP-209840 B 19920102 DW1992-02 DSR: AT BE CH DE FR

GB IT LI NL

DE3683205 G 19920213 DW1992-08

JP96018817 B2 19960228 DW1996-13 C01B-033/40 20p FD:

Based on JP62027320 AP: 1986JP-0175472 19860724

Priority n° : 1985DE-3526405 19850724

Covered countries : 12

Publications count : 8

Cited patents : FR1565348; FR2189491; FR2206272;

JP58181718; US3844978; US3844979 1.Jnl.Ref. A3...8802; No-SR.Pub

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA

Inventor(s) : UPADEK H; VONRYBINSK W; WICHELHAUS W

• Accession codes :

Accession N° : 1987-023182 [04]

Sec. Acc. n° CPI : C1987-009614

• Derwent codes :

Manual code : CPI: D11-B03 D11-B11

E31-P02C E31-P05B

Derwent Classes : D25 E33

• Update codes :

Basic update code :1987-04

Equiv. update code :1987-06; 1987-11;

1988-17; 1989-18; 1992-02; 1992-08; 1996-

13

THIS PAGE BLANK (USPS 10) THIS PAGE

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3526405 A1

⑤① Int. Cl. 4:
C01B 33/26
C11D 3/12

②① Aktenzeichen: P 35 26 405.5
②② Anmeldetag: 24. 7. 85
②③ Offenlegungstag: 5. 2. 87

Seilförderer

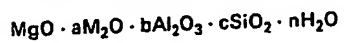
DE 3526405 A1

⑦① Anmelder:
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:
Wichelhaus, Winfried, Dr., 4020 Mettmann, DE;
Rybinski, Wolfgang von, Dr., 4000 Düsseldorf, DE;
Upadek, Horst, Dr., 4030 Ratingen, DE

⑤④ Schichtsilikate mit beschränktem Quellvermögen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln

Synthetische, feinteilige, wasserunlösliche Schichtsilikate mit smectitähnlicher Kristallphase, jedoch erhöhten Gehalten an gebundenem Alkali und Silikat und einem im Vergleich zu reinen Schichtsilikaten dieses Typs deutlich verringertem Quellvermögen in wäßriger Suspension mit der Oxidsummenformel



worin M für Natrium, gegebenenfalls zusammen mit Lithium mit der Maßgabe steht, daß das Molverhältnis Na/Li wenigstens 2 beträgt und worin weiterhin a, b, c und n jeweils eine Zahl in den Bereichen

a = 0,05 bis 0,4;

b = 0 bis 0,3;

c = 1,2 bis 2,0;

n = 0,3 bis 3,0

bedeuten und dabei n für das in der Kristallphase gebundene Wasser steht.

DE 3526405 A1

Patentansprüche

1. Synthetische, feint ilige, wasserunlösliche Schichtsilikate mit smectitähnlicher Kristallphase, die erhöhten Gehalten an gebundenem Alkali und Silikat und einem im Vergleich zu reinen Schichtsilikaten dieses Typs deutlich verringertem Quellvermögen in wäßriger Suspension mit der Oxidsummenformel



worin M für Natrium, gegebenenfalls zusammen mit Lithium mit der Maßgabe steht, daß das M-Verhältnis Na/Li wenigstens 2 beträgt und worin weiterhin a, b, c und n jeweils eine Zahl in den Bereichen

$$a = 0,05 \text{ bis } 0,4;$$

$$b = 0 \text{ bis } 0,3;$$

$$c = 1,2 \text{ bis } 2,0;$$

$$n = 0,3 \text{ bis } 3,0$$

bedeuten und dabei n für das in der Kristallphase gebundene Wasser steht.

2. Synthetische Schichtsilikate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Parameter a, b und c in den folgenden Bereichen liegen:

$$a = 0,15 \text{ bis } 0,30;$$

$$b = 0 \text{ bis } 0,10;$$

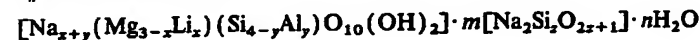
$$c = 1,3 \text{ bis } 1,5$$

wobei vorzugsweise das Verhältnis a/b gleich oder größer 3 ist.

3. Synthetische Schichtsilikate nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie nach Suspension in Wasser (16° dH, Raumtemperatur) ein Quellvermögen — bestimmt als Quotient des Sedimentvolumens (V_s) / Gesamtvolumen (V) nach vorheriger Behandlung mit überschüssiger Sodaauflösung, sorgfältigem Waschen und 20 Stunden nach Aufschlämmung in 9 Gewichtsteilen Wasser / ein Gewichtsteil Schichtsilikat — von V_s/V kleiner als 0,6, insbesondere kleiner als 0,4 besitzen.

4. Synthetische Schichtsilikate nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie mischkristallin ausgebildet sind und dabei strukturbestimmende saponit- und/oder hectoritähnliche Kristallphasen aufweisen, welche in unregelmäßiger Anordnung mit kristallinem Alkalipolysilikat durchsetzt sind.

5. Synthetische Schichtsilikate nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischkristallsysteme der Strukturformel



entsprechen, worin gilt

$$x = 0 - 0,3$$

$$y = 0 - 0,5$$

$$x+y = 0,1 - 0,5$$

$$z = 1 - 2,2$$

$$m = 0,1 - 0,5$$

$$n = 0 - 8$$

$$\text{bevorzugt: } 0 - 0,1$$

$$0 - 0,4$$

$$0,2 - 0,4$$

$$1 - 1,4$$

$$0,1 - 0,3$$

$$2 - 6$$

6. Synthetische Schichtsilikate nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie überschüssiges, nicht in die Kristallstruktur eingebundenes Alkali, insbesondere Natriumhydroxid oder Soda, enthalten und/oder in inniger Abmischung mit insbesondere wasserlöslichen Salzen, vorzugsweise Alkalisulfaten und/oder -carbonaten vorliegen.

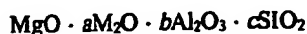
7. Verfahren zur Herstellung von synthetischen feinteiligen Schichtsilikaten mit smectitähnlicher Kristallphase nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man wasserlösliches Natriumsilikat mit Oxiden, Hydroxiden oder wasserlöslichen Salzen von Magnesium sowie Aluminium und/oder Lithium in den Molverhältnissen des herzustellenden mischkristallinen Schichtsilikats in wäßriger Lösung beziehungsweise Aufschlämmung bei 150 bis 250°C unter Eigendruck für 1 bis 20 Stunden der hydrothermalen Umsetzung unterwirft.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Alkaliüberschuß arbeitet und dabei insbesondere Natriumhydroxid und/oder Soda als Überschußalkali einsetzt.

9. Verfahren nach Ansprüchen 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß man unter intensivem Rühren der Reaktionsmischung arbeitet.

10. Verfahren nach Ansprüchen 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Temperaturen von 170 bis 200°C, insbesondere im Bereich von 170 bis 190°C und bei einer Verfahrensdauer von 2 bis 8 Stunden, vorzugsweise von 4 bis 6 Stunden arbeitet.

11. Verfahren nach Ansprüchen 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung eines wasserarmen Reaktionsproduktes, das als ganzes ohne Abtrennung der Mutterlauge der Weiterverarbeitung zugeführt werden kann, mit Wassermengen im Bereich von 50 bis 100 Mol H₂O, bezogen auf die wasserfreie Oxidformel



mit den im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen für M, a, b und c arbeitet

12. Verwendung synthetischer, feinteiliger, wasserunlöslicher Schichtsilikate mit smectitähnlicher Kristallphase nach Ansprüchen 1 bis 6 als Waschmittelrohstoff in Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere Textilwaschmitteln.

13. Verwendung synthetischer, feinteiliger, wasserunlöslicher Schichtsilikate nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsprodukt aus der Verfahrensstufe der hydrothermalen Herstellung der erfindungsgemäßen Schichtsilikate vor dem Einbringen in Wasch- und Reinigungsmittel nach einer der folgenden Methoden aufbereitet sind:

a) Abtrennen der Mutterlauge und Waschen des Rückstandes

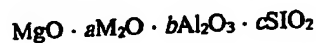
b) Abtrennen der Mutterlauge

c) ohne Abtrennen der Mutterlauge

14. Verwendung synthetischer, feinteiliger, wasserunlöslicher Schichtsilikate nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Mutterlauge nach (a) durch Filtrieren oder Zentrifugieren abgetrennt wird und anschließend der Rückstand so lange gewaschen wird, bis das Reaktionsprodukt vollständig von wasserlöslichen Anteilen befreit ist.

15. Verwendung synthetischer, feinteiliger, wasserunlöslicher Schichtsilikate nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Mutterlauge nach (b) durch Filtrieren oder Zentrifugieren abgetrennt wird.

16. Verwendung synthetischer, feinteiliger, wasserunlöslicher Schichtsilikate nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsprodukt, das nach (c) als ganzes ohne Abtrennen der Mutterlauge der Weiterverarbeitung zugeführt werden kann, bezogen auf die wasserfreie Formel



mit den im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen M, a, b und c, einen Wasseranteil von 50—100 Mole H₂O enthält.

17. Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere Textilwaschmittel, auf Basis synthetischer Tenside und eines Buildersystems dafür, enthaltend als wesentliche Komponente feinteilige, kristalline, synthetische Aluminosilikate vom Zeolith-Typ zusammen mit Co-Buildern zur Steigerung der Primär- und/oder Sekundärwaschkraft, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Co-Builder wenigstens anteilsweise synthetische Schichtsilikate mit deutlich verringertem Quellvermögen nach Ansprüchen 1 bis 6 enthalten.

18. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie Zeolith NaA als Hauptbuilderbestandteil, vorzugsweise in Mengen von 10 bis 35 Gew.-%, und die synthetischen Schichtsilikate mit deutlich verringertem Quellvermögen in Mengen von 5 bis 20 Gew.-% — jeweils bezogen auf Waschmittel-Gesamtgewicht — enthalten.

19. Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere Textilwaschmittel, auf Basis synthetischer Tenside und eines Buildersystems dafür, enthaltend Phosphatbuilder in Kombination mit Co-Buildern zur Steigerung der Primär- und/oder Sekundärwaschkraft, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Co-Builder wenigstens anteilsweise synthetische Schichtsilikate mit deutlich reduziertem Quellvermögen nach Ansprüchen 1 bis 6 enthalten.

20. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß sie Phosphatbuilder in Mengen von 20 bis 25 Gew.-% und synthetische Schichtsilikate mit reduziertem Quellvermögen in Mengen von 5—20 Gew.-% — jeweils bezogen auf Waschmittel-Gesamtgewicht — enthalten.

21. Heterogene anorganische Builder-Kombinationen für synthetische Tenside enthaltende Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere Textilwaschmittel, auf Basis eines Gemisches von feinkristallinen, synthetischen Aluminosilikaten vom Zeolith-Typ und feinteiligen, synthetischen Schichtsilikaten vom Smectit-Typ, dadurch gekennzeichnet, daß als synthetische Schichtsilikate mischkristalline Agglomerate vorliegen, die saponit- und/oder hectoritähnliche Kristallphasen, durchsetzt mit kristallinen Polysilikatphasen, aufweisen, wobei diese mischkristallinen Agglomerate ein deutlich verringertes Quellvermögen im Vergleich zum Quellvermögen des reinen Saponits, beziehungsweise des reinen Hectorits aufweisen.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue synthetische, feinteilige, wasserunlösliche Schichtsilikate mit smectitähnlicher Kristallphase, die sich gegenüber den bekannten natürlichen und synthetischen Schichtsilikaten auf Smectitbasis — insbesondere Montmorillonit, Hectorit und Saponit — durch ein deutlich verringertes Quellvermögen in wäßriger Suspension auszeichnen. Die Erfindung betrifft weiterhin Verfahren zur Herstellung dieser smectitähnlichen Schichtsilikate und ihre Verwendung als umweltfreundliche Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere in ihrer Funktion als Builderbestandteil für phosphatarme und phosphatfreie synthetische Tenside enthaltende Textilwaschmittel.

Zum Stand der Technik

Der Ersatz der Phosphatbuilder — insbesondere Natriumpolyphosphat (STP) — in synthetische Tenside enthaltenden Wasch- und Reinigungsmitteln ist z. B. in der grundlegenden DE-AS 24 12 837 beschrieben. In der Praxis hat sich insbesondere auf dem Gebiet der heutigen Textilwaschmittel Zeolith NaA als vollwertiger Ersatz für das noch vor einem Jahrzehnt nahezu ausschließlich als Waschmittelbuilder benutzte STP erwiesen. Schon frühzeitig ist dabei auch die gemeinsame Verwendung solcher synthetischer, kristalliner, nicht quellender Aluminosilikate vom Zeolith-Typ in Abmischung mit wasserunlöslichen, quellfähigen Magnesium- und/oder Alumi-

umsilikaten v n der Art Bentonit, Montmorillonit, Hectorit oder Saponit vorgeschlagen worden. So schildert die DE-AS 25 27 388 pumpfähige, in ihrer Stabilität verbesserte, wäßrige Suspensionen von beispielsweise Zeolith A, die als dispergierend wirkenden Bestandteil stark quellfähige Schichtsilikate mit Smectitstruktur der zuvor genannten Art enthalten.

Zahlreiche Vorschläge in Literatur und Praxis beschäftigen sich mit dem teilweisen oder vollständigen Ersatz des aus ökologischen Gründen unerwünschten STP-Builders in Textilwaschmitteln durch System auf Basis synthetischer, kristalliner, nichtquellender Zeolithe, insbesondere auf Basis von Zeolith NaA. Es hat sich dabei die Praxis herausgebildet, zusammen mit dem unlöslichen kristallinen Zeolith als Hauptbuilderbestandteil sogenannte Co-Bilder in geringen Mengen mitzuverwenden. Diese Co-Bilder sind in der Regel löslich Komponenten, die befähigt sind, Calcium und/oder Magnesiumionen komplex zu binden, aus festen Verschmutzungen auf der Wäsche entsprechende Erdalkalitionen herauszubringen und damit sowohl die Primär- als auch die Sekundärwaschkraft gegenüber den co-builderfreien Waschmittelgemischen deutlich zu verbessern. Als Primärwaschkraft wird dabei insbesondere das Ausmaß der Aufhellung durch ein- oder mehrmaliges Waschen von angeschmutzten Testmaterialien unter Standardbedingungen verstanden. Die Sekundärwaschkraft bezieht sich u. a. auf das Ausmaß der Vergrauung und der Inkrustation an der Textilfaser nach wiederholter Wäsche unter Standardbedingungen, beispielsweise nach 25 oder nach 50 Waschvorgängen mit dem jeweils ausgewählten Waschmittel.

Für STP-freie Waschmittel auf Basis synthetischer Tenside und Zeolith A als Hauptbuilderbestandteil hat sich heute z. B. die Verwendung von Nitrilotriessigsäuresalzen (NTA) und/oder Polyphosphonsäuresalzen, wie entsprechende Salze der Hydroxyethandiphosphonsäure (HEDP), als Co-Bilder-Bestandteil eingebürgert. Zwar werden diese Co-Bilder aufgrund ihrer hohen Wirksamkeit nur in geringen Mengen im Waschmittel mitverwendet — in der Regel wenige Prozent — gleichwohl erscheint es heute im Licht erhöhter ökologischer Anforderungen und insbesondere im Sinne des Gewässerschutzes wünschenswert, auch noch diese geringen Anteile zugunsten anderer Komponenten vergleichbarer Wirkung vollständig oder wenigstens teilweise zu ersetzen. In Praxis und Literatur bekannte Co-Bilder dieser Art sind beispielsweise organische makromolekulare, Carboxyl- und/oder Hydroxylgruppen aufweisende Polymerverbindungen, wie sie ebenfalls beispielsweise bereits in der DE-AS 25 27 388 beschrieben sind.

Die Mitverwendung von stark quellfähigen, feinteiligen Schichtsilikaten in Waschmitteln ist seit vielen Jahrzehnten bekannt. Natürliche und/oder synthetische kristalline Smectite mit stark quellfähiger Schichtstruktur sind in verschiedenstem Zusammenhang als Bestandteil von Textilwaschmitteln vorgeschlagen worden. Natürlicher Bentonit beispielsweise ist als Waschmittel bzw. Waschmitteleratz immer wieder vorgeschlagen worden. Entsprechende synthetische oder halbsynthetische, wasserunlösliche, feinteilige Schichtsilikate mit Smectitstruktur und insbesondere entsprechende Hectorite, Saponite und Montmorillonite sind heute bekannte Handelsprodukte für zahlreiche Anwendungsgebiete.

Stets spielt hier die hohe Quellfähigkeit eine entscheidende Rolle, die auf die Fähigkeit der hier betroffenen Klasse von Schichtsilikaten zurückgeht, Wasser und/oder organische, kationische Verbindungen unter Aufweitung der Schichtabstände in das Kristallgitter einlagern zu können. Die Verwendung solcher Materialien im Zusammenhang mit Textilwaschmitteln geht insbesondere auf zwei Ansätze zurück: Es ist bekannt, daß sich quellfähige Schichtsilikate und insbesondere Montmorillonit, Hectorit und Saponit in der Natriumform auf Textilfasern in dünner Schicht ablagern und damit die Weichheit und den Griff des gewaschenen Textils beeinflussen. Auf diese Weise ist versucht worden, Waschen und Weichmachen von Textilien in einem Vorgang zu verbinden. Diese an sich altbekannte Möglichkeit wird in jüngerer Zeit beispielsweise wieder aufgegriffen im Rahmen der Lehre der DE-PS 23 34 899.

Der bekannten Mitverwendung von stark quellenden Tonen mit smectitartiger Schichtstruktur, insbesondere Bentonit, zusammen mit feinkristallinen synthetischen Zeolithen als Builder in Waschmitteln auf Basis von synthetischen Tensiden, liegt nach neueren Vorschlägen eine andere Überlegung zu Grunde: die kristallinen Aluminosilikate sollen in der Waschflotte in kürzester Zeit zur Suspension der gewünschten feinsten Primärteilchen zerfallen. Wenn bei der Herstellung der Waschmittel und/oder Waschmittel-Builderkomponenten Bedingungen eingesetzt worden sind, die zur Zusammenballung der feinen Zeolithteilchen zu nur schwer aufsprenkbaren Agglomeraten führen, dann führt die innige Einmischung der stark quellfähigen Smectit-Tone in ein solches Zeolithmaterial zur erwünschten Sprengwirkung in der Waschmittelflotte und damit zum raschen Zerfall der unlöslichen Anteile des Waschmittelgemisches in die angestrebte feinstteilige Form.

Die Aufgabe der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung knüpft an das geschilderte Bedürfnis an, möglichst umweltneutrale Bestandteile für Buildersysteme zum vollständigen oder teilweisen Ersatz von STP auf Basis von unlöslichen feinstteiligen synthetischen kristallinen Zeolithmaterialien und insbesondere auf Basis von Zeolith NaA zu entwickeln, die die Mitverwendung bisher eingesetzter Co-Bilder — insbesondere NTA und/oder Polyphosphonsäuresalz — wenigstens weitgehend überflüssig machen, wobei gleichwohl eine gute Primär- und/oder Sekundärwaschkraft des Waschmittelgemisches im Sinne der heutigen hohen Anforderungen gesichert sein soll.

Die Lehre der Erfindung

Die erfindungsgemäße Lehre geht von der überraschenden Feststellung aus, daß bestimmte Schichtsilikatverbindungen mit smectitähnlicher Gitterstruktur — die jedoch mit der Struktur der bekannten vergleichbaren Schichtsilikate des Smectittyps nicht identisch ist — besonders geeignet sind, die technische Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe zu ermöglichen. Überraschenderweise sind es gerade die im folgenden geschilderten

Schichtsilikate mit smectitartiger Kristallstruktur, jedoch einem vergleichsweise deutlich verringerten Quellvermögen in Wasser, die zur Lösung der gestellten Aufgabe führen.

Gegenstand der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind dementsprechende in einer ersten Ausführungsform synthetische, feinteilige, wasserunlösliche Schichtsilikate mit smectitähnlicher Kristallphase, jedoch erhöhten Gehalten an gebundenem Alkali und Silikat und einem im Vergleich zu reinen Schichtsilikaten dieses Typs deutlich reduzierten Quellvermögen in wäßriger Suspension mit der Oxidsummenformel



worin M für Natrium oder für Mischungen von Natrium und Lithium mit der Maßgabe steht, daß das Molverhältnis von Natrium : Lithium wenigstens 2 beträgt und worin weiterhin die Parameter a , b , c und n jeweils eine Zahl in den folgenden Bereichen bedeuten

- $a = 0,05$ bis $0,4$
- $b = 0$ bis $0,3$
- $c = 1,2$ bis $2,0$
- $n = 0,3$ bis $3,0$

Dabei steht in dieser Oxidsummenformel der Wassergehalt $n\text{H}_2\text{O}$ für das in der Kristallphase gebundene Wasser.

Gegenstand der Erfindung ist in weiteren im nachfolgenden geschilderten Ausführungsformen das Verfahren zur Herstellung der hier geschilderten neuen synthetischen Schichtsilikate mit smectitähnlicher Kristallphase, jedoch erhöhten Gehalten an gebundenem Alkali und Silikat und deutlich reduziertem Quellvermögen in wäßriger Suspension und die Verwendung dieser neuen nicht oder nur schwach quellenden Schichtsilikate als Mischungsbestandteil in Builder-Kompositionen für phosphatarme und phosphatfreie Wasch- und Reinigungsmittel auf Basis synthetischer Tenside beziehungsweise als Co-Builder zusammen mit feinteiligen kristallinen Zeolithen und insbesondere Zeolith NaA in insbesondere STP-freien Textilwaschmitteln.

Nachfolgend werden zunächst die neuen wasserunlöslichen und nur beschränkt quellfähigen Schichtsilikate beschrieben.

Die neuen wasserunlöslichen Schichtsilikate mit deutlich reduziertem Quellvermögen in Wasser

Die neuen erfindungsgemäßen synthetischen, wasserunlöslichen, feinstteiligen Tonmineralien sind als Schichtsilikate anzusprechen, die Strukturmerkmale glimmerartiger Schichtsilikate aufweisen, allerdings mit einer Fehlordnung bezüglich der Verknüpfung benachbarter Schichten. Eine Strukturformel, wie sie gewöhnlich für Tonminerale in idealisierter Form angegeben wird, läßt sich für die erfindungsgemäßen Schichtsilikate nur unter zusätzlichen Annahmen aufstellen.

Struktur und Reflexlagen von Smectiten werden in der Literatur ausführlich beschrieben, beispielsweise von G. W. Brindley und G. Brown in "Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification", Mineral Soc., London (1980), S. 305 ff. Danach besitzen Smectite vier charakteristische Reflexe, die in folgenden Bereichen der Gitterabstände d liegen:

- 9,6—15,5 Å (je nach H_2O -Gehalt)
- 4,45—4,66 Å
- 2,55—2,60 Å
- 1,49—1,54 Å

Aus den Röntgenbeugungsdiagrammen der erfindungsgemäßen Schichtsilikate geht hervor, daß diese mit den Smectiten strukturell verwandt sind. So liegen beispielsweise die Maxima der Reflexe des erfindungsgemäßen Schichtsilikats 1 bei $d(\text{Å})$ 13,4; 4,5; 2,57 und 1,535.

Die chemische Zusammensetzung der neuen Vewrbindungen weist allerdings mehr Na_2O und SiO_2 auf als die zugehörigen Smectite Saponit beziehungsweise Hectorit. Es ist anzunehmen, daß die erfindungsgemäßen Schichtsilikate neben dem für glimmerartige Verbindungen dieser Art typischen Schichtverband Baueinheiten von eingelagerten Natriumsilikaten enthalten. Der Schluß liegt nahe, daß es sich hierbei um Natrium-Polysilikate, insbesondere um solche mit Schichtstruktur handelt, d. h. um sogenannte Natrium-Phyllosilikate. Verbindungen dieser Art sind in der Literatur beschrieben, vergleiche R. K. ILER "The Chemistry of Silica" 158—160, J. Wiley + Sons, New York, 1979.

Solche Natriumpolysilikate mit Schichtstruktur kommen in der Natur vor, sie lassen sich aber auch synthetisch gewinnen. Die Synthesebedingungen für solche Natriumpolysilikate und Smectite sind ähnlich. Die Kristallisation der erfindungsgemäßen Schichtsilikate kann vermutlich auf Grund von Struktur- und Synthese-Aspekten als Mischkristallbildung verstanden werden, bei der Natriumpolysilikat in Smectit eingelagert wird. Aus den Röntgenbeugungsdiagrammen ist zu entnehmen, daß eine solche Einlagerung nicht regelmäßig erfolgt sondern in den Kristalliten zu Fehlordnungen führt. Eine kristallographische Charakterisierung durch Gitterkonstanten, die eine Elementarzelle beschreiben, ist somit nicht möglich.

Die Zusammensetzung der synthetischen Schichtsilikate der Erfindung läßt sich durch die bereits zitierte

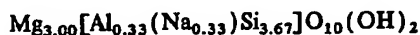
oxidische Summenformel



- ausdrücken, in der die Parameter a , b , c und n eine Zahl in den weiter oben angegebenen breitesten Bereichen darstellen und M Natrium oder ein Gemisch von Natrium und Lithium mit überwiegendem Natriumgehalt ist. In einer bevorzugten Ausführungsform bedeuten die Parameter a , b und c jeweils eine Zahl innerhalb der folgenden Bereiche

- $a = 0,15$ bis $0,30$
 $b = 0$ bis $0,10$
 $c = 1,3$ bis $1,5$

- Es ist weiterhin bevorzugt, daß das Verhältnis von a/b gleich oder größer als 3 und insbesondere gleich oder größer als 4 ist. Als besonders interessant hat sich beispielsweise ein synthetisches Schichtsilikat mit deutlich reduziertem Quellvermögen erwiesen, das — ohne Berücksichtigung seines gebundenen Wassers — durch die oxidische Summenformel $\text{MgO} \cdot 0,25 \text{Na}_2\text{O} \cdot 0,05 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,42 \cdot \text{SiO}_2$ gekennzeichnet ist. Die Röntgenstrukturanalyse läßt saponitartige Anteile erkennen. In seiner Zusammensetzung weicht dieses erfindungsgemäße Produkt jedoch deutlich von Saponit ab. Für diesen wird bekanntlich in der Literatur (Kirk-Othmer 1979, V 1.6, 198) die Formel



- angegeben. Bezogen auf die zuvor genannte oxidische Formel errechnen sich daraus für die relativen Molzahlen die folgenden Werte, die in der nachfolgenden Zusammenstellung mit dem hier diskutierten speziellen Beispiel für die erfindungsgemäßen Schichtsilikate verglichen sind:

| | Saponit | erfindungsgemäßes Produkt |
|-----|---------|---------------------------|
| a | 0.055 | 0.25 |
| b | 0.055 | 0.05 |
| c | 1.22 | 1.42 |

- Als synthetische Smectite im Sinne der Erfindung kommen auf Grund der gewählten chemischen Zusammensetzung saponit- und hectoritähnliche Phasen in Frage. Das Mischkristallsystem sollte demnach mit der Strukturformel



- zu beschreiben sein, wobei der erste Formelteil den Smectit und der zweite das Natriumpolysilikat charakterisiert. Beide Komponenten bilden eine Phase, in der der Smectit strukturbestimmend ist.

Die Variablen können dabei folgende Zahlenwerte annehmen:

| | | | |
|-------|---------------|------------|-------------|
| x | $= 0 - 0,3$ | bevorzugt: | $0 - 0,1$ |
| y | $= 0 - 0,5$ | | $0 - 0,4$ |
| $x+y$ | $= 0,1 - 0,5$ | | $0,2 - 0,4$ |
| z | $= 1 - 22$ | | $1 - 14$ |
| m | $= 0,1 - 0,5$ | | $0,1 - 0,3$ |
| n | $= 0 - 8$ | | $2 - 6$ |

- Die von den reinen Smectiten deutlich abweichende Zusammensetzung der erfindungsgemäßen synthetischen Schichtsilikate und die damit in Zusammenhang stehende Fehlordnung im Kristallverbund führt zu Änderungen in einer Reihe von für Schichtsilikate an sich typischen Eigenschaften, insbesondere bezüglich der Quellfähigkeit und damit den Gelbildungseigenschaften, aber auch im Austauschvermögen.

- Die erfindungsgemäßen Schichtsilikate zeichnen sich durch vergleichsweise hohe Alkalioxidgehalte aus. Diese Gehalte sind jedoch — im sauber gewaschenen Material — nicht durch freies Alkali bedingt. Sie lassen sich durch weiteres Auswaschen mit Wasser nicht reduzieren. Die Natriumionen sind nur zum Teil gegen andere Ionen austauschbar. Zur Bestimmung des Austauschvermögens, vergleiche beispielsweise die von Grimshaw in "The Chemistry and Physics of Clays" 264—265, E. Benn Ltd., London (1971) beschriebenen Methoden. In den für die Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln besonders geeigneten synthetischen Schichtsilikaten im erfindungsgemäßen Sinne werden gegebenenfalls weniger als die Hälfte der insgesamt vorhandenen Natriumionen gegen Ammoniumionen ausgetauscht. Die Austauschkapazität dieser Schichtsilikate der Erfindung liegt damit unter der von natürlichen Saponiten und anderen Smectiten, wenn auch durchaus noch ein an sich beachtliches Austauschvermögen festzustellen ist.

- Bedeutungsvoller sind für die Definition der erfindungsgemäßen Schichtsilikate die Veränderungen in den Gelbildungseigenschaften. Durch die Mischkristallbildung wird gegenüber den natürlichen und synthetischen Smectiten (Bentonit, Hectorit, Saponit) ein anderes Eigenschaftsbild erzeugt. Die erfindungsgemäßen Schichtsi-

likate quellen nicht oder nur sehr wenig. Sie können daher beispielsweise keine langkettigen Tenside — zum Beispiel Reste von kationischen oder nicht ionischen Tensiden — einlagern und auch keine Gele bilden, wie es für die genannten reinen Smectite bekannt ist. Diese Funktionen werden durch den Einbau der Natriumpolysilikate blockiert. Dagegen bleibt das Kationenaustauschvermögen für kleine Ionen (zum Beispiel Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+) — soweit es überhaupt vorhanden ist — weitgehend erhalten.

Zur Bestimmung der Gelbildungseigenschaften wurde ein Sedimentationstest entwickelt, der durch vorgeschaltete Aufbereitungsmaßnahmen andere Einflüsse als die Struktureinflüsse auf die Gelbildung ausschließt. Solche unerwünschten Einflüsse sind entweder zu hohe Elektrolytgehalte — und das heißt anhaftende, nicht abgetrennte Fremdsalze — oder eine nicht ausreichende Aktivierung mit Na-Ionen.

Die Beurteilung der Gelbildungseigenschaften eines vorgegebenen Materials ist mittels des nachfolgend beschriebenen Sedimentationstestes möglich, der schrittweise auch die zuvor beschriebenen Fehlerquellen ausschaltet.

Sedimentationstest

a) In einem Becher werden 90 ml Leitungswasser mit 16°dH vorgelegt und unter kräftigem Rühren 10 g Schichtsilikat in kleinen Portionen eingetragen. Danach wird 15 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird danach in einen Meßzylinder gefüllt und stehengelassen. Während der Standzeit wird der Meßzylinder mit einer Folie abgedeckt. Nach 20 h wird der Quotient aus dem Sedimentvolumen V_s und Gesamtvolumen V ermittelt.

Geräte:

Becher: 250 ml, Durchmesser 70 mm

Rührer: dreiflügeliger Propellerrührer, Durchmesser 50 mm, Drehzahl 700—1000 min⁻¹

Meßzylinder: 100 ml Glasmeßzylinder nach DIN

b) Bei einem Sedimentationsquotienten V_s/V kleiner als 0,8 wird das Schichtsilikat vor erneuter Prüfung nach a) wie folgt vorbehandelt:

20 g des Schichtsilikats werden in 500 ml entionisiertem Wasser unter Rühren 15 min lang dispergiert. Die Suspension wird anschließend über ein Papierfilter abfiltriert und der Filtrückstand zweimal mit 50 ml entionisiertem Wasser gewaschen. Das Schichtsilikat aus dem Filtrückstand wird bei 125°C 2 Stunden lang getrocknet, danach in einer Reibschale verrieben und wie unter a) beschrieben, geprüft.

c) Wird nach der Vorbehandlung gemäß b) wiederum ein Sedimentationsquotient von V_s/V kleiner als 0,8 gefunden, so erfolgt eine weitere Vorbehandlung:

15 g des Schichtsilikats werden in 500 ml entionisiertem Wasser dispergiert und nach Zugabe von 5 g Soda 30 min lang intensiv gerührt. Die Abtrennung und Aufbereitung des Schichtsilikats wird, wie unter b) beschrieben, durchgeführt.

Beurteilung:

| V_s/V | nach 20 Stunden |
|---------|------------------------|
| 1.0 | stabiles Gel |
| 1.0–0.8 | instabiles Gel |
| 0.6–0.8 | Sedimentbildung |
| <0.6 | starke Sedimentbildung |

V_s = Sedimentvolumen (schichtsilikat-haltig)
 V = Gesamtvolumen

Die erfindungsgemäßen Schichtsilikate sind unter anderem dadurch gekennzeichnet, daß sie ein beschränktes Quellvermögen in Wasser (16°dH und Raumtemperatur), bestimmt als Quotient des Sedimentvolumens (V_s)/Gesamtvolumen (V) — nach vorheriger Behandlung mit überschüssiger Sodalösung und sorgfältigem Auswaschen — von kleiner als 0,6 und insbesondere kleiner als 0,4 besitzen. Die Bestimmung des Quotienten V_s/V erfolgt dementsprechend im Kurzverfahren gemäß den vorbeschriebenen Arbeitsschritten a) bis c), jedoch in umgekehrter Reihenfolge, ohne Ermittlung der zwischenzeitlich auftretenden entsprechenden Volumenquotienten. Lediglich in der abschließenden Ermittlung gemäß a) werden nach Aufschlammung von 10 g Schichtsilikat in 90 ml Wasser mit 16°dH und Raumtemperatur nach 20 Stunden stehen das Sedimentvolumen V_s bestimmt und der Quotient V_s/V errechnet.

In der nachfolgenden Tabelle sind Werte für die jeweils ermittelten Quotienten V_s/V an natürlichen und synthetischen beziehungsweise modifizierten natürlichen Smectiten mit entsprechenden Werten für Produkte der Erfindung zusammengestellt.

Sedimentationsverhalten von Schichtsilikatsuspensionen

| | Schichtsilikat | Vorbehandlung | V _i /V (nach 20 h) |
|----|--|---------------|-------------------------------|
| 7 | natürliche Smectite: | | |
| | Aktiv-Bentonit B ¹ | - | 1.00 |
| | Ca-Bentonit ¹ | - | 0.42 |
| | Ca-Bentonit ¹ | c | 1.00 |
| | Dis-Thix-Extra ² | - | 1.00 |
| 10 | synthetische Smectite: | | |
| | Laponite RD ³ | - | 1.00 |
| | Hectorit, Na ₂ SO ₄ -haltig | - | 0.72 |
| | Hectorit, | b | 1.00 |
| 13 | erfindungsgemäßes Produkt 5, Na ₂ SO ₄ -haltig | - | 0.20 |
| | erfindungsgemäßes Produkt 5 | b | 0.25 |
| | erfindungsgemäßes Produkt 5 ⁴ | - | 0.23 |
| | erfindungsgemäßes Produkt 8 ⁴ | - | 0.27 |
| | erfindungsgemäßes Produkt 18 ⁴ | - | 0.39 |
| 20 | ¹ Handelsprodukt der Fa. Erbslöh, Geisenheim/Rh. | | |
| | ² Handelsprodukt der Fa. Schwegmann, Bonn | | |
| | ³ Handelsprodukt der Fa. Laporte Ind., England | | |
| | ⁴ elektrolytfrei gewaschen | | |

25 In den Rahmen der Erfindung fallen nicht nur die von Fremdsalzen und Alkaliüberschuß befreiten Schichtsilikate der zuvor gegebenen Definition. Für wichtige Ausführungsformen der Erfindung kann es im Gegenteil bevorzugt sein, daß die synthetischen, mischkristallinen, feinteiligen Materialien überschüssiges Alkali, das nicht in die Kristallstruktur eingebunden ist, enthalten und/oder in inniger Abmischung mit insbesondere wasserlöslichen Salzen vorliegen. Überschüssiges Alkali kann insbesondere Natriumhydroxid sein. Die gegebenenfalls in
30 Abmischung vorliegenden wasserlöslichen Salze sind bevorzugt aus dem Herstellungsverfahren der neuen Schichtsilikate entstanden und dadurch zugegen. Hierbei kann es sich insbesondere um Alkalisulfate und/oder Alkalicarbonate handeln. Vorteile, die sich für den Einsatz solcher Stoffgemische ergeben, werden im nachfolgenden noch geschildert.

35 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Schichtsilikate

Die Synthese von Schichtsilikaten, insbesondere von Hectoriten, ist in der Literatur vielfach beschrieben worden (H. Strese und U. Hoffmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 247 (1941) 65–95; W.L. Grandquist und S.S. Pollack in "Clays and Clay Minerals" Natl. Acad. Sci., Natl. Res. Council Publ. 8 (1960) 150–169; DE-AS 16 67 502). Zur
40 Herstellung der erfindungsgemäßen synthetischen, feinteiligen, wasserunlöslichen Schichtsilikate mit smectit-ähnlicher Kristallphase werden Natriumsilikatlösungen zusammen mit Oxiden, Hydroxiden und/oder wasserlöslichen Salzen von Magnesium sowie Aluminium und/oder Lithium in den Molverhältnissen des zu synthetisierenden mischkristallinen Schichtsilikats in wäßriger Lösung bzw. Aufschlämmung einer hydrothermalen Behandlung unterworfen. Vorzugsweise wird dabei in Gegenwart eines Alkaliüberschusses gearbeitet und insbesondere Natronlauge und/oder Soda als Überschußalkali eingesetzt. Vor der hydrothermalen Behandlung wird
45 unter starkem Rühren ein Vorgemisch aus den einzelnen Komponenten hergestellt. Dieses kann in einem separaten Ansatzbehälter oder direkt im Autoklaven erfolgen. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, eine wäßrige Magnesiumsalzlösung, zum Beispiel eine Magnesiumsulfat-, chlorid oder -hydroxidlösung, vorzulegen und in diese eine Wasserglaslösung, in der das Molverhältnis SiO₂ : Na₂O zwischen etwa 2,0 und etwa 3,7 liegt, einzurühren. Zuletzt werden Natronlauge und/oder Soda sowie Natriumaluminat – und/oder Lithiumsalzlösung zugesetzt. Die Lithium- und Aluminiumsalzlösungen können auch in fester Form zum Beispiel als Lithiumhydroxid, Lithiumcarbonat und Hydrargillit zugegeben werden. Es bildet sich eine feinteilige Suspension, deren Viskosität mit steigendem Feststoffgehalt zunimmt. Die nachfolgende hydrothermale Umsetzung des Reaktionsgemisches erfolgt im Autoklaven unter Rühren bei 150–250°C, vorzugsweise bei 170–200°C, bei einem der
55 Reaktionstemperatur entsprechendem Gleichgewichtsdampfdruck. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 und 20 Stunden, vorzugsweise zwischen 2 und 8 Stunden. Reaktionstemperaturen zwischen 170 und 190°C mit Reaktionszeiten zwischen 4 und 6 Stunden werden beim hydrothermalen Prozeß besonders bevorzugt.

Gelbildung, Quellfähigkeit und Kationenaustauschvermögen der erfindungsgemäßen Schichtsilikate werden neben den Kristallisationsbedingungen im wesentlichen durch den Ansatz bestimmt. Nichtgelbildende Schichtsilikate können bei SiO₂/MgO-Molverhältnissen von 1,2 bis 2,0 hergestellt werden. Mit zunehmendem SiO₂/MgO-Verhältnis ist der Na₂O-Gehalt zu erhöhen, um eine gute Kristallisation zu gewährleisten. Bevorzugt werden
60 Schichtsilikate mit Molverhältnissen im Ansatz von SiO₂/MgO = 1,4 bis 1,7 und Na₂O/MgO = 1,2 bis 1,4.

Das optimale Na₂O/MgO-Verhältnis wird durch Variation der Natronlaugezugabe und Kontrolle des pH-Wertes ermittelt. Nach der Reaktion soll der pH-Wert in der Mutterlauge wenigstens 12 betragen und vorzugsweise zwischen 12,5 und 13,0 liegen. Die Kristallisation wird somit stets bei Na₂O-Überschuß durchgeführt. Bei
65 SiO₂/MgO-Verhältnissen größer 1,4 und Na₂O/MgO-Verhältnissen größer 1,3 bleibt ein geringer Anteil an Silikat in der Mutterlauge gelöst. Dieser Anteil kann etwa 3 bis 6% des eingesetzten Silikates betragen, so daß die gebildeten Schichtsilikate gegenüber dem Ansatz ein um diesen Anteil verringertes SiO₂/MgO-Verhältnis

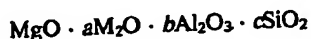
besitzen.

Das Kationenaustauschvermögen ist v m Aluminium xid- und Lithiumoxidgehalt abhängig: je größer deren Gehalt im Schichtsilikat ist um so größer ist das Austauschvermögen. Das Al_2O_3/MgO -M lverhältnis im Ansatz soll 0,3 nicht überschreiten. DFiese Begrenzung ist notwendig, um die Bildung von S dalith und Zeolithen, insbesondere Zeolith P, zu unterdrücken. Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Schichtsilikate in Waschmitteln stören geringe Anteile dieser Kristallphasen jedoch nicht.

Für die Aufbereitung der erfindungsgemäßen Schichtsilikate bestehen folgende Möglichkeiten:

- a) Das Gemisch der Reaktionsprodukte aus Feststoff und Mutterlauge wird ohne Abtrennung getrocknet. Das Endprodukt enthält dann neben Schichtsilikat vor allem Natriumsulfat, gegebenenfalls Soda, freies Na_2O sowie kleinere Anteile an löslichem Natriumsilikat und gegebenenfalls geringe Mengen an Li_2O .
- b) Nachdem ein Teil der Mutterlauge zum Beispiel durch Filtrieren oder Zentrifugieren abgetrennt worden ist, wird der Rückstand getrocknet. Im Produkt kommen die unter a) aufgeführten Bestandteile vor. Allerdings ist der Anteil an wasserlöslichen Bestandteilen geringer.
- c) Nach Abtrennen der Mutterlauge, z. B. durch Filtrieren oder Zentrifugieren wird der Rückstand gründlich gewaschen und anschließend getrocknet. Es bleibt das Schichtsilikat zurück, das gegebenenfalls noch Sodalith oder Zeolithe enthält.
- d) Das Gemisch der Reaktionsprodukte wird vor der Weiterverarbeitung als Suspension gelagert.

Die nach a), b) oder d) aufbereiteten erfindungsgemäßen Schichtsilikate sind zur Verwendung als Waschmittelrohstoff in Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere Textilwaschmitteln besonders geeignet, da der vorhandene Alkaligehalt andere alkalische Komponente in der Waschmittelrezeptur einspart und sich der Natriumsulfatgehalt vorteilhaft auf die Dispergierfähigkeit des erfindungsgemäßen Schichtsilikats in der Waschflotte auswirkt. Die während der Aufarbeitung nach b) abgetrennte Mutterlauge kann als Waschalkali in das Waschmittel eingebracht werden. Sofern nach d) aufbereitete erfindungsgemäße Schichtsilikate in Waschmitteln Verwendung finden, werden möglichst hohe Feststoffgehalte im Ansatz bevorzugt. Bezogen auf die wasserfreie Formel



worin M Natrium oder eine Mischung aus Natrium und Lithium bedeutet und a, b und c eine Zahl in den oben genannten Bereichen darstellt, enthalten die Ansätze 50 bis 100 Mole H_2O . Geringere Wasseranteile erfordern während der hydrothermalen Behandlung ein intensives Rühren des Reaktionsgemisches, da die Viskosität zunächst stark ansteigt. Nach erfolgter Kristallisation sinkt auch bei höheren Feststoffgehalten die Viskosität soweit, daß für die Weiterverarbeitung des Reaktionsgemisches keine Probleme bestehen.

Die Charakterisierung der erfindungsgemäßen Schichtsilikate mit smectitähnlicher Kristallphase erfolgt nach Abtrennung nach c).

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Schichtsilikate

Die neuen mischkristallinen Schichtsilikate sind überraschenderweise besonders befähigt, sowohl das Primärwaschverhalten als auch das Sekundärwaschverhalten von STP-armen und STP-freien Wasch- und Reinigungsmitteln — insbesondere Textilwaschmitteln — positiv zu beeinflussen bzw. zu verbessern. Besonders geeignet sind die neuen Schichtsilikate als Mischungsbestandteile für Systeme auf Basis von Zeolithen, insbesondere auf Basis von Zeolith NaA als Hauptbuilder-Bestandteil.

Die erfindungsgemäßen nichtquellenden Schichtsilikate können die eingangs genannten Co-Builder-Komponenten NTA und/oder HEDP teilweise oder vollständig ersetzen, gleichwohl werden hohe Aufhellungswerte bei einmaliger Wäsche und äußerst geringe Inkrustationswerte nach wiederholter Wäsche mit den entsprechenden Waschmitteln festgestellt.

Überraschenderweise wird in Gegenwart der erfindungsgemäßen Schichtsilikate mit reduziertem Quellvermögen auch das Primär- und Sekundärwaschverhalten solcher Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere Textilwaschmittel, signifikant verbessert, die Zeolith-frei sind und einen reduzierten Phosphatgehalt z. B. zwischen etwa 20 und etwa 25 Gew.% — bezogen auf das Waschmittel-Gesamtgewicht — besitzen.

Der Einsatz der erfindungsgemäßen Schichtsilikate kann in verschiedenartigster Weise erfolgen: Die isolierten und durch Waschen gereinigten, von wasserlöslichen Anteilen befreiten Reaktionsprodukte der hydrothermalen Reaktion können als solche eingesetzt werden. Eine solche arbeitsaufwendige Reinigung der Produkte ist aber nicht notwendig, in bestimmten Ausführungsformen der Erfindung nicht einmal wünschenswert. So ist es möglich, die einfach durch Filtrieren oder Zentrifugieren erhaltenen Filterkuchen des Produktes aus dem hydrothermalen Reaktionsprozeß als Co-Builder-Komponenten in das Waschmittelgemisch einzusetzen. Schließlich ist es aber auch möglich, das gesamte Reaktionsprodukt aus der Verfahrensstufe der hydrothermalen Herstellung der erfindungsgemäßen Schichtsilikate — das heißt diese Reaktionsprodukte zusammen mit der Mutterlauge aus ihrem Herstellungsverfahren — in das Waschmittel einzubringen.

Es können sich mit solchen Variationen wichtige Vorteile für die Waschmittelherstellung beziehungsweise für das Verhalten der erfindungsgemäßen Schichtsilikate im Waschprozeß ergeben.

So kann bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Schichtsilikate eingesetztes überschüssiges Alkali unmittelbar als Waschalkali in das Waschmittel eingebracht werden und damit dessen getrennte Zugabe überflüssig machen. Gleichzeitig wird durch einen solchen Alkaliüberschuß die Kristallisation der Schichtsilikate im Verfahren ihrer hydrothermalen Herstellung beschleunigt. Entstehen die unlöslichen Schichtsilikate bei ihrer Herstellung in Abmischung mit anderen Reaktionssalzen, dann kann die gemeinsame Verwendung s lcher gemischten Reaktionsprodukte v n Vorteil sein. Begleitende Reaktionssalze können insbesondere Sulfate und/oder Carbo-

nate sein, die durch geeignete Wahl der Ausgangskomponenten für die Herstellung der erfindungsgemäßen Schichtsilikate als Reaktionsnebenprodukte anfallen. So kann beispielsweise Natriumsulfat und/oder Natriumcarbonat in inniger Abmischung mit den unlöslichen Schichtsilikaten vorliegen. In einer wichtigen Ausführungsform der Erfindung empfiehlt sich der unmittelbare Einsatz dieses Stoffgemisches. Hierdurch wird die Dispergierung der unlöslichen Reaktionsbestandteile in der Waschflotte letztlich beträchtlich erleichtert.

Die erfindungsgemäßen Schichtsilikate mit deutlich verringertem Quellvermögen sind in Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere in Textilwaschmitteln, vorzugsweise in Mengen von etwa 5 bis etwa 20 Gew.% — bezogen auf das Waschmittel-Gesamtgewicht — enthalten.

Die Builderbestandteile, die zusammen mit den erfindungsgemäßen Schichtsilikaten in Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten sein können, werden im folgenden näher beschrieben:

Als organische und anorganische Buildersubstanzen eignen sich schwachsaure, neutral oder alkalisch reagierende Salze, insbesondere Alkalisalze, die in der Lage sind, Calciumionen auszufällen oder komplex zu binden. Von den anorganischen Salzen sind die wasserlöslichen Alkalimeta- oder Alkali-Polyphosphate, insbesondere das Pentanatriumtriphosphat, neben den Alkaliortho- und Alkalipyrophosphaten von besonderer Bedeutung. Diese Phosphate können ganz oder teilweise durch organische Komplexbildner für Calciumionen ersetzt werden. Dazu gehören Verbindungen vom Typ der Aminopolycarbonsäuren wie zum Beispiel Nitritotriessigsäure (NTA), Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure sowie höhere Homologe. Geeignete phosphorhaltige organische Komplexbildner sind die wasserlöslichen Salze der Alkanpolyphosphonsäuren, Amino- und Hydroxyalkanpolyphosphonsäuren und Phosphonopolycarbonsäuren wie zum Beispiel Methandiphosphonsäure, Dimethylaminomethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotrimethylentriphosphonsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, 1-Phosphonoethan-1,2-dicarbonsäure, 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure.

Unter den organischen Gerüstsubstanzen sind die Stickstoff- und Phosphor-freien, mit Calciumionen Komplexsalze bildenden Polycarbonsäuren, wozu auch Carboxylgruppen enthaltende Polymerisate zählen, von besonderer Bedeutung. Geeignet sind zum Beispiel Zitronensäure, Weinsäure, Benzolhexacarbonsäure und Tetrahydrofurantricarbonsäure. Auch Ethergruppen enthaltende Polycarbonsäuren sind geeignet wie 2,2'-Oxydibernsteinsäure sowie mit Glykolsäure teilweise oder vollständig veretherte mehrwertige Alkohole oder Hydroxycarbonsäuren, zum Beispiel Biscarboxymethylethylenglykol, Carboxymethoxybernsteinsäure, Carboxymethyltartronsäure und carboxymethylierte bzw. oxydierte Polysaccharide. Weiterhin eignen sich polymere Carbonsäuren mit einem Molekulargewicht zwischen 350 und etwa 1 500 000 in Form wasserlöslicher Salze. Besonders bevorzugte polymere Polycarboxylate haben ein Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 175 000 und insbesondere im Bereich von 10 000 bis 100 000. Zu diesen Verbindungen gehören beispielsweise Polyacrylsäure, Poly- α -Hydroxyacrylsäure, Polymaleinsäure sowie die Copolymerisate der entsprechenden monomeren Carbonsäuren untereinander oder mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen wie Vinylmethylether. Geeignet sind weiterhin die wasserlöslichen Salze der Polyglyoxylsäure. Als wasserunlösliche anorganische Gerüstsubstanzen eignen sich die in der DE-OS 24 12 837 als Phosphatsubstitute für Wasch- und Reinigungsmittel näher beschriebenen feinteiligen, synthetischen, gebundenes Wasser enthaltenden Natriumalumosilikate vom Zeolith-A-Typ.

Die kationen-austauschenden Natriumalumosilikate kommen in der üblichen hydratisierten, feinkristallinen Form zum Einsatz, daß heißt, sie weisen praktisch keine Teilchen größer als 30 μm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80% aus Teilchen einer Größe kleiner als 10 μm . Ihr Calciumbindevermögen das nach den Angaben der DE-OS 24 12 837 bestimmt wird, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g. Geeignet ist insbesondere der Zeolith NaA, ferner auch der Zeolith NaX und Mischungen aus NaA und NaX.

Geeignete anorganische, nicht komplexbildende Salze sind die — auch als "Waschalkalien" bezeichneten — Alkalisalze der Bicarbonate, Carbonate, Borate, Sulfate und Silikate. Von den Alkalisilikaten sind die Natriumsilikate, in denen das Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ zwischen 1 : 1 und 1 : 3,5 liegt, besonders bevorzugt.

Weitere Gerüstsubstanzen, die wegen ihrer hydrotropen Eigenschaften meist in flüssigen Mitteln eingesetzt werden, sind die Salze der nichtkapilaraktiven 2 bis 9 Kohlenstoffatome enthaltenden Sulfonsäuren, Carbonsäuren und Sulfocarbonsäuren, beispielsweise die Alkalisalze der Alkan-, Benzol-, Toluol-, Xylol- oder Cumolsulfonsäuren, der Sulfobenzoessäuren, Sulfophthalsäure, Sulfoessigsäure, Sulfobernsteinsäure sowie die Salze der Essigsäure oder der Milchsäure. Als Lösungsmittel sind auch Acetamid und Harnstoffe geeignet.

Tenside, die als weitere essentielle Komponente in Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten sind, besitzen im Molekül wenigstens einen hydrophoben organischen Rest und eine wasserlöslich machende anionische, zwitterionische oder nichtionische Gruppe. Bei dem hydrophoben Rest handelt es sich meist um einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8—26, vorzugsweise 10—22 und insbesondere 12—18 C-Atomen oder um einen alkylaromatischen Rest mit 6—18, vorzugsweise 8—16 aliphatischen C-Atomen.

Als anionische Tenside sind z. B. Seifen aus natürlichen oder synthetischen, vorzugsweise gesättigten Fettsäuren, gegebenenfalls auch aus Harz- oder Naphthensäuren brauchbar. Geeignete synthetische anionische Tenside sind solche vom Typ der Sulfonate, Sulfonate und der synthetischen Carboxylate.

Als Tenside vom Sulfonattyp kommen Alkylbenzolsulfonate (C_9 — 15 -Alkyl), Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12} — C_{18} -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch die Alkansulfonate, die aus C_{12} — C_{18} -Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxydation und anschließende Hydrolyse bzw. Neutralisation bzw. durch Bisulfidaddition an Olefine erhältlich sind, sowie die Ester von α -Sulfosäuren, z. B. die α -sulfonylierten Methyl- oder Ethylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, d. h. aus Fettalkoholen, wie z. B. Kosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder den C_{10} — C_{20} -Oxoalkoholen, und diejenigen sekundären

Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1–6 M l Ethylenoxid ethoxyliert n aliphatischen primären Alkohole bzw. ethoxylierten sekundären Alkohole bzw. Alkylphenole sind geeignet. Ferner eignen sich sulfatierte Fettsäurealkoholamide und sulfatierte Fettsäurenoglyceride.

Witere geeignete anionische Tenside sind die Fettsäureester bzw. -amide von Hydroxy- oder Amino-carbonsäuren bzw. -sulfonsäuren, wie z. B. die Fettsäuresarcoside, -glykolate, -lactate, -tauride oder -isethionate.

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mon-, Di- oder Triethanolamin vorliegen.

Als nichtionische Tenside sind Anlagerungsprodukte von 1–40, vorzugsweise 2–20 M l Ethylenoxid an 1 Mol einer Verbindung mit im wesentlichen 10–20 Kohlenstoffatomen aus der Gruppe der Alkohole, Alkylphenole, Fettsäuren, Fettamine, Fettsäureamide oder Alkylsulfonamide verwendbar. Besonders wichtig sind die Anlagerungsprodukte von 8–20 Mol Ethylenoxid an primäre Alkohole, wie z. B. an Kokos- oder Talgfettalkohole, an Oleylalkohol, an Oxoalkohole, oder an sekundäre Alkohole mit 8–18, vorzugsweise 12–18 C-Atomen, sowie an Mono- oder Dialkylphenole mit 6–14 C-Atomen in den Alkylresten. Neben diesen wasserlöslichen Nonionics sind aber auch nicht bzw. nicht vollständig wasserlösliche Polyglykolether mit 2–7 Ethylenglykol-etherresten im Molekül von Interesse, insbesondere, wenn sie zusammen mit wasserlöslichen nichtionischen oder anionischen Tensiden eingesetzt werden.

Weiterhin sind als nichtionische Tenside die wasserlöslichen, 20–250 Ethylenglykolethergruppen und 10–100 Propylenglykolethergruppen enthaltenden Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Polypropylenglykol, Alkylendiamin-polypropylenglykol und an Alkylpolypropylenglykole mit 1–10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette brauchbar, in denen die Polypropylenglykolkette als hydrophober Rest fungiert. Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide oder Sulfoxide sind verwendbar, beispielsweise die Verbindungen N-Kokosalkyl-N, N-dimethylaminoxid, N-Hexadecyl-N, N-bis (2,3-dihydroxypropyl)-aminoxid, N-Tagalkyl-N, N-dihydroxyethylaminoxid.

Bei den zwitterionischen Tensiden handelt es sich bevorzugt um Derivate aliphatischer quartärer Ammoniumverbindungen, in denen einer der aliphatischen Reste aus einem C_6 – C_{18} -Rest besteht und ein weiterer eine anionische, wasserlöslich machende Carboxy-, Sulfo- oder Sulfato-Gruppe enthält. Typische Vertreter derartiger oberflächenaktiver Betaine sind beispielsweise die Verbindungen 3-(N-Hexadecyl-N,N-dimethylammonio)-propan-sulfonat; 3-(N-Tagalkyl-N,N-dimethylammonio)-2-hydroxypropansulfonat; 3-(N-Hexadecyl-N,N-bis (2-hydroxyethyl)-ammonio)-2-hydroxypropylsulfat; 3-(N-Kokosalkyl-N,N-bis(2,3-dihydroxypropyl)-ammonio)-propan-sulfonat; N-Tetradecyl-N,N-dimethyl-ammonioacetat; N-Hexadecyl-N,N-bis(2,3-dihydroxypropyl)-ammonioacetat.

Das Schaumvermögen der Tenside läßt sich durch Kombination geeigneter Tensidtypen steigern oder verringern; eine Verringerung läßt sich ebenfalls durch Zusätze von nichttensidartigen organischen Substanzen erreichen. Ein verringertes Schaumvermögen, das beim Arbeiten in Maschinen erwünscht ist, erreicht man vielfach durch Kombination verschiedener Tensidtypen, z. B. von Sulfaten und/oder Sulfonaten mit nichtionischen Tensiden und/oder mit Seifen. Bei Seifen steigt die Schaumdämpfung mit dem Sättigungsgrad und der C-Zahl des Fettsäurerestes an; Seifen der gesättigten C_{20} – C_{24} -Fettsäuren eignen sich deshalb besonders als Schaumdämpfer.

Bei den nichttensidartigen Schauminhibitoren handelt es sich im allgemeinen um wasserunlösliche, meist aliphatische C_6 – C_{22} -Kohlenstoffreste enthaltende Verbindungen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind z. B. die N-Alkyl-aminotriazine, d. h. Umsetzungsprodukte von 1 Mol Cyanurchlorid mit 2–3 Mol eines Mono- oder Dialkylamins mit im wesentlichen 8–18 C-Atomen im Alkylrest. Geeignet sind auch propoxylierte und/oder butoxylierte Aminotriazine, z. B. die Umsetzungsprodukte von 1 Mol Melamin mit 5–10 Mol Propylenoxid und zusätzlich 10–50 Mol Butylenoxid sowie die aliphatischen C_{18} – C_{40} -Ketone, wie z. B. Stearon, die Fettketone aus gehärteter Tranfettsäure oder Talgfettsäure, sowie ferner die Paraffine und Halogenparaffine mit Schmelzpunkten unterhalb 100°C und Silikonölemulsionen auf Basis polymerer siliciumorganischer Verbindungen.

Als weitere Komponente können die Wasch- und Reinigungsmittel Schmutzträger enthalten, die den von den Fasern abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert halten und so das Vergrauen verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, wie beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelantine, Salze und Ethercarbonsäuren oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate verwenden, wie z. B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat ($NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3 H_2O$) und das -monohydrat ($NaBO_2 \cdot H_2O_2$) besondere Bedeutung. Es sind aber auch andere H_2O_2 liefernde Borate brauchbar, z. B. Perborax $Na_2B_4O_7 \cdot 4 H_2O_2$. Diese Verbindungen können teilweise oder vollständig durch andere Aktivsauerstoffträger, insbesondere durch Peroxyhydrate, wie Peroxycarbonate ($Na_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O_2$), Peroxyphosphate, Citratperhydrate, Harnstoff- H_2O_2 oder Melamin- H_2O_2 -Verbindungen sowie durch H_2O_2 liefernde persäure Salze, wie z. B. Caroate ($KHSO_5$), Perbenzoate oder Peroxyphthalate ersetzt werden.

Es empfiehlt sich, übliche wasserlösliche und/oder wasserunlösliche Stabilisatoren für die Peroxyverbindungen zusammen mit diesen in Mengen von 0,25–10 Gew.-% einzuarbeiten. Als wasserunlösliche Stabilisatoren, die vorzugsweise 0,5–8 Gew.-% – bezogen auf die gesamte Waschmittelrezeptur – ausmachen, eignen sich die meist durch Fällung aus wäßrigen Lösungen erhaltenen Magnesiumsilikate. Als wasserlösliche Stabilisatoren, die vorzugsweise zusammen mit wasserunlöslichen vorhanden sind, eignen sich organische Schwermetallkomplexbildner, insbesondere solche vom Typ der oben beschriebenen Aminopolycarbonsäuren und Polyphosphonsäuren.

Um beim Waschen bei Temperaturen unterhalb 80°C, insbesondere im Bereich von 40–60°C eine befriedigende Bleichwirkung zu erreichen, werden bevorzugt aktiv rhaltige Bleichkomponenten in die Präparate eingearbeitet.

Als Aktivatoren für in Wasser H₂O₂ liefernde Perverbindungen dienen bestimmte, mit diesem H₂O₂ organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, insbesondere Acetyl-, Propionyl- oder Benzoylverbindungen, sowie Kohlenensäure- bzw. Pyrokohlensäureester. Brauchbare Verbindungen sind unter anderen: N-diacylierte und N,N'-tetraacylierte Amine wie z. B. N,N,N',N'-Tetraacetyl-methylendiamin bzw. -ethylendiamin, N,N-Diacetylanilin und N,N-Diacetyl-p-toluidin bzw. 1,3-diacylierte Hydantoine, Alkyl-N-sulfonyl-carbonamide, z. B. N-Methyl-N-mesyl-acetamid, N-Methyl-N-mesyl-benzamid, N-Methyl-N-mesyl-p-nitrobenzamid, und N-Methyl-N-mesyl-p-methoxybenzamid, N-acylierte cyclische Hydrazide, acylierte Triazole oder Urazole wie z. B. Monoacetylmaleinsäurehydrazid, O,N,N-trisubstituierte Hydroxylamine wie z. B. O-Benzoyl-N,N-succinylhydroxylamin, O-Acetyl-N,N-succinylhydroxylamin, O-p-Methoxybenzoyl-N,N-succinylhydroxylamin, O-p-Nitrobenzoyl-N,N-succinylhydroxylamin und O,N,N-Triacetylhydroxylamin, N,N'-Diacyl-sulfurylamide, wie z. B. N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetyl-sulfurylamid, und N,N'-Diethyl-N,N'-dipropionyl-sulfurylamid, Triacylcyanurate, z. B. Triacetyl- oder Tribenzoylcyanurat, Carbonsäureanhydride, z. B. Benzoesäureanhydrid, m-Chlorbenzoesäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, 4-Chlorphthalsäureanhydrid, Zuckerester, wie z. B. Glucosepentaacetat, 1,3-Diacyl-4,5-diacetoxy-imidazolidine, beispielsweise die Verbindungen 1,3-Diformyl-4,4-diacetoxy-imidazolidin, 1,3-Diacetyl-4,5-diacetoxy-imidazolidin, 1,3-Diacetyl-4,5-dipropionyloxy-imidazolidin, acylierte Glykolurile, wie z. B. Tetrapropionyl-glykoluril oder Diacetyl-dibenzoyl-glykoluril, diacylierte 2,5-Diketopiperazine, wie z. B. 1,4-Diacetyl-2,5-diketopiperazin, 1,4-Dipropionyl-2,5-diketopiperazin, 1,4-Dipropionyl-3,6-dimethyl-2,5-diketopiperazin, Acetylierungs- bzw. Benzoylierungsprodukte von Propylendiharnstoff bzw. 2,2-Dimethyl-propylendiharnstoff (2,4,6,8-Tetraaza-bicyclo-(3,3,1)-nonan-3,7-dion bzw. dessen 9,9-Dimethylderivat), Natriumsalze der p-(Ethoxycarbonyloxy)-benzoesäure und p-(Propoxycarbonyloxy)-benzolsulfonsäure.

Die Waschmittel können als optische Aufheller für Baumwolle insbesondere Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Als Aufheller für Polyamidfasern kommen solche vom Typ der 1,3-Diaryl-2-pyrazoline in Frage, beispielsweise die Verbindung 1-(p-Sulfamoylphenyl)-3-(p-chlorphenyl)-2-pyrazolin sowie gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Sulfamoylgruppe z. B. die Methoxycarbonyl-, 2-Methoxyethoxycarbonyl-, die Acetylaminogruppe oder die Vinylsulfonylgruppe tragen. Brauchbare Polyamidaufheller sind ferner die substituierten Aminocumarine, z. B. das 4-Methyl-7-dimethylamino- oder das 4-Methyl-7-diethylaminocumarin. Weiterhin sind als Polyamidaufheller die Verbindungen 1-(2-Benzimidazolyl)-2-(1-hydroxyethyl-2-benzimidazolyl)-ethylen und 1-Ethyl-3-phenyl-7-diethyl-amino-carbostyryl brauchbar. Als Aufheller für Polyester- und Polyamidfasern sind die Verbindungen 2,5-Di-(2-benzoxazolyl)-thiophen, 2-(2-Benzoxazolyl)-naphtho[2,3-b]-thiophen und 1,2-Di-(5-methyl-2-benzoxazolyl)-ethylen geeignet. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryl-diphenyls anwesend sein; z. B. die Verbindung 4,4'-Bis-(4-chlor-3-sulfo-2-styryl)-diphenyl. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Als wasserlösliche organische Lösungsmittel eignen sich die niederen Alkohole, Etheralkohole, Glykole der Ketone mit 1–6 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Methylglykol, Ethylglykol, Butylglykol oder Aceton und Methylethylketon.

Die Zusammensetzung fertig formulierter, bei Temperaturen im Bereich von etwa 30 bis 100°C wirksamer Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere Textilwaschmittel, mit einem Gehalt an erfindungsgemäßen Schichtsilikaten liegt im Bereich folgender allgemeiner Rezeptur:

- 45 Etwa 5 bis etwa 30 Gew.% anionische und/oder nichtionische und/oder zwitterionische Tenside
 - 0 bis etwa 60 Gew.% Alumosilikate
 - 0 bis etwa 30 Gew.% Phosphate
 - etwa 5 bis etwa 30 Gew.% erfg. Schichtsilikate
 - 0 bis etwa 5 Gew.% weitere Komplexbildner für Ca
 - 50 0 bis etwa 50 Gew.% zur Komplexbildung nicht befähigte Gerüstsubstanzen
 - 0 bis etwa 50 Gew.% Bleichmittel sowie sonstige, meist in geringen Mengen in Textilwaschmitteln vorhanden
- Zusatzstoffe

Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere Textilwaschmittel, mit einem Gehalt an erfindungsgemäßem Schichtsilikat werden nach üblichen Standardverfahren, beispielsweise durch Sprühtrocknung, Sprühkühlung oder Granulation, hergestellt.

Sofern in den Beispielen nichts anderes angegeben ist, bezieht sich die %-Angabe immer auf Gew.%.

Beispiel 1

60 616 g Magnesiumsulfatheptahydrat wurden in 2 l entionisiertem Wasser gelöst und unter kräftigem Rühren mit 755 g einer Natriumsilikatlösung umgesetzt, die 27 g SiO₂ und 8 g Na₂O in 100 g enthielt. Es bildete sich eine feinteilige Suspension. Dieser Suspension wurde unter weiterem Rühren eine Lösung aus 404 g einer 50%igen Natronlauge, 1,5 l entionisiertem Wasser und 20,2 g Hydrargillit, der 63% Al₂O₃ enthielt, zugegeben.

Die Suspension wurde anschließend in einem Rührautoklaven innerhalb von 20 min. auf 190°C aufgeheizt und 65 4 Std. lang bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 100°C wurde der Rührautoklav entleert und das entstandene Schichtsilikat von der Mutterlauge abfiltriert. Der Filterkuchen wurde mit entionisiertem Wasser auf dem Filter so lange gewaschen, bis im Waschwasser kein Sulfat mehr nachgewiesen werden konnte. Anschließend wurde der Filterkuchen im Umlufttrockenschrank bei etwa 100°C getrocknet.

Die Analyse des erfindungsgemäßen Produktes 1 ergab folgende Zusammensetzung (in Gew.%):
MgO: 22,8%, Na₂O: 5,7%, Al₂O₃: 3,2%, SiO₂: 04,8%, H₂O: 21,2%.

Das Röntgenbeugungsdiagramm des Schichtsilikates zeigt breite Reflexe mit Maxima bei $d(\text{\AA})$: 13,4; 4,5; 2,57 und 1,535.

Beispiel 2

Es wurde das im Beispiel 1 beschriebene Syntheseverfahren angewandt. Die Reaktionstemperatur lag wiederum bei 190°C und die Reaktionsdauer bei 4 Stunden. Die Molverhältnisse im Ansatz wurden, wie in der Tabelle 1 angegeben, geändert. Die bei der Reaktion entstandenen Schichtsilikate wurden analog Beispiel 1 aufgearbeitet und nach dem Trocknen auf ihre Kristallphasen hin untersucht.

Tabelle 1

| erfindungsgemäßes Schichtsilikat | Molverhältnis im Ansatz | | | SiO ₂ | H ₂ O | Kristallphasen |
|----------------------------------|-------------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|------------------|--|
| | MgO | Na ₂ O | Al ₂ O ₃ | | | |
| 2 | 1.0 | 1.35 | — | 1.35 | 100 | Schichtsilikat (mit geringer Kristallinität) |
| 3 | 1.0 | 1.15 | 0.15 | 1.70 | 100 | Schichtsilikat und sehr wenig Sodalith |
| 4 | 1.0 | 1.30 | 0.30 | 2.00 | 100 | Schichtsilikat und wenig Zeolith P |
| 1 | 1.0 | 1.40 | 0.05 | 1.35 | 100 | Schichtsilikat |

Beispiel 3

Die Herstellung weiterer Schichtsilikate erfolgte wie im Beispiel 1. Die Reaktionstemperatur lag bei 180°C. Die Reaktionsdauer wurde, wie in der Tabelle 2 aufgeführt, variiert. Es wurde im Ansatz mit höheren Feststoffkonzentrationen gearbeitet. Bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Produktes 10 wurde ein Drittel des Wassers durch die entsprechende Menge an Mutterlauge aus dem Reaktionsgemisch mit dem erfindungsgemäßen Produkt 9 ersetzt.

Nach dem Abtrennen der Mutterlauge wurde ein Teil des noch Na₂SO₄-haltigen Filterkuchens ohne Auswaschen getrocknet, ein anderer Teil sulfatfrei gewaschen und getrocknet. Nach röntgenographischen Untersuchungen bei allen diesen Proben bestand die kristalline Phase aus einem Schichtsilikat, dessen Strukturmerkmale denen glimmerartiger Schichtsilikate ähnlich war.

Die Analyse des ausgewaschenen und getrockneten erfindungsgemäßen Produktes 8 ergab folgende Zusammensetzung:

MgO: 22,8%, Na₂O: 9,5%, Al₂O₃: 2,8%, SiO₂: 48,2%.

Tabelle 2

| Tabelle 2 | | | | | | | | | | | | | |
|--|-------------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|------------------|------------------------------|---|-------------------|--------------------------------|------------------|------------------|-----------------|--|
| erfindungs- gemäßes Schichtsilikat | Molverhältnis im Ansatz | | | | | Reaktions- dauer t (h) | Molverhältnis im sulfathaltigen, getrockneten Filterkuchen | | | | | | Na ₂ O-Molgehalt im sulfatfreien, getrock- neten Filterkuchen |
| | MgO | Na ₂ O | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | H ₂ O | | MgO | Na ₂ O | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | H ₂ O | SO ₃ | |
| 5 | 1.0 | 1.4 | 0.05 | 1.5 | 50 | 4 | 1.0 | 0.71 | 0.048 | 1.44 | 1.95 | 0.39 | 0.32 |
| 6 | 1.0 | 1.4 | 0.15 | 1.5 | 50 | 4 | 1.0 | 0.80 | 0.148 | 1.44 | 1.86 | 0.38 | 0.42 |
| 7 | 1.0 | 1.4 | 0.05 | 1.35 | 50 | 4 | 1.0 | 0.67 | 0.050 | 1.28 | 1.29 | 0.37 | 0.30 |
| 8 | 1.0 | 1.4 | 0.05 | 1.5 | 50 | 6.5 | 1.0 | 0.79 | 0.052 | 1.42 | 1.35 | 0.29 | 0.32 |
| 9 | 1.0 | 1.4 | 0.05 | 1.5 | 50 | 4 | 1.0 | 0.79 | 0.048 | 1.45 | 1.51 | 0.42 | 0.37 |
| 10 | 1.0 | 1.4 | 0.05 | 1.5 | 50 | 4 | 1.0 | 0.90 | 0.050 | 1.45 | 1.78 | 0.56 | 0.34 |

Beispiel 4

Die Synthesen wurden analog Beispiel 3 durchgeführt. Die schichtsilikathaltigen Reaktionsgemische werden — mit Ausnahme des Reaktionsgemisches, daß das erfindungsgemäße Produkt 12 enthält — ohne Abtrennen der Mutterlauge als Suspensionen in Waschmittelrezepturen eingearbeitet. Das Reaktionsgemisch mit dem erfindungsgemäßen Produkt 12 wird getrocknet und vor der Einarbeitung in Waschmittelrezepturen zur Verbesserung der Dispergierbarkeit mit Natriumalkylbenzolsulfonat (ABS) versetzt. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

53,1 Gew.% erfindungsgemäßes Schichtsilikat;

44,2 Gew.% Na₂SO₄;

3,8 Gew.% ABS.

Tabelle 3 enthält Zusammensetzungen und Reaktionsbedingungen der Ansätze.

Beispiel 5

Die Synthese des erfindungsgemäßen Schichtsilikates 17 wurde analog Beispiel 3 durchgeführt. Die Molverhältnisse im Ansatz sowie die Reaktionsbedingungen entsprechen dem erfindungsgemäßen Schichtsilikat 8 in Tabelle 2. Das Reaktionsgemisch wurde ohne Abtrennen der Mutterlauge getrocknet und in Waschmittelrezepturen

turen eingearbeitet.

Tabelle 3

| erfindungsgemäßes Schichtsilikat | Molverhältnis im Ansatz | | | | | Reaktionsbedingungen | | |
|----------------------------------|-------------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|------------------|----------------------|-------|---------|
| | MgO | Na ₂ O | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | H ₂ O | T(°C) | t (h) | pH-Wert |
| 11 | 1.0 | 1.4 | 0.05 | 1.5 | 50 | 180 | 4 | 12.9 |
| 12 | 1.0 | 1.4 | 0.05 | 1.4 | 50 | 180 | 4 | 12.7 |
| 13 | 1.0 | 1.4 | 0.05 | 1.5 | 50 | 180 | 6.5 | 12.9 |
| 14 | 1.0 | 1.4 | 0.05 | 1.5 | 50 | 180 | 6.5 | 12.9 |
| 15 | 1.0 | 1.35 | 0.05 | 1.5 | 50 | 180 | 6.5 | 12.7 |
| 16 | 1.0 | 1.3 | 0.05 | 1.5 | 50 | 180 | 6.5 | 12.6 |

Beispiel 6

Die Synthese des erfindungsgemäßen lithiumhaltigen Schichtsilikates 18 wurde nach dem im Beispiel 1 beschriebenen Verfahren durchgeführt. Anstelle des Hydrargillits wurde der Suspension Lithiumcarbonat zugesetzt. Im folgenden ist das Molverhältnis im Ansatz sowie das Molverhältnis nach dem Auswaschen und Trocknen des Schichtsilikates angegeben.

| | MgO | Na ₂ O | Li ₂ O | SiO ₂ | H ₂ O |
|--|-----|-------------------|-------------------|------------------|------------------|
| Molverhältnis im Ansatz | 1.0 | 1.2 | 0.04 | 1.5 | 100 |
| Molverhältnis nach dem Auswaschen und Trocknen | 1.0 | 0.15 | 0.03 | 1.49 | 1.0 |

Beispiel 7

An einigen der zuvor beschriebenen Schichtsilikate sowie an handelsüblichen natürlichen Schichtsilikaten wurden Messungen zur Austauschkapazität und zum Quellverhalten durchgeführt. Die Untersuchungen zum Quellverhalten sollten am Beispiel von quartären Ammoniumverbindungen zeigen, ob Tenside in die Schichtsilikate eingelagert werden. Als Maß wurde die Aufweitung des Schichtabstandes bei der Einlagerung von Cetyltrimethylbenzylammoniumionen gewählt. Von den Schichtsilikaten wurden 5%ige wäßrige Suspensionen hergestellt. Die Suspensionen wurden auf 60°C aufgeheizt und unter kräftigem Rühren mit einer 35%igen Lösung von Cetyltrimethylbenzylammoniumchlorid versetzt. Bezogen auf 100 g des luftgetrockneten Schichtsilikates wurden 0,12 Mole der quartären Ammoniumverbindung zugegeben. Danach wurde noch 30 Min. bei 60°C gerührt. Das Schichtsilikat wurde abfiltriert, mit heißem Wasser sulfatfrei gewaschen und anschließend bei 75°C getrocknet. Der Schichtabstand wurde mit röntgenographischen Methoden bestimmt.

| Schichtsilikat | Austauschvermögen (meq/100g) | Schichtabstand nach Einlagerung (nm) |
|-----------------------------|------------------------------|--|
| Syntheseprodukte: | | |
| 1 | 67 | <2,0 keine Aufweitung gegenüber der Na-F m |
| 5 | 57 | |
| 6 | 100 | |
| 7 | 67 | |
| 8 | 67 | |
| 9 | 75 | |
| 10 | 54 | |
| Bentonite: | | |
| Dis-Thix-Extra ¹ | 82 | 3,62 |
| Bentonit ² | 65 | 3,47 |

¹ Fa. Schwegmann, Bonn

² Fa. Süd-Chemie, München

Beispiel 8

Zur Bestimmung der Gelbildungseigenschaften wurden die sulfatfrei gewaschenen Schichtsilikate in Leitungswasser mit 16° dH dispergiert. Die Gelbildung wurde nach 2 Stunden durch Viskositätsmessungen nachgewiesen, die an homogenen, nicht abgesetzten Proben vorgenommen wurden. Die Messung erfolgte mit einem Brookfield-Viskosimeter mit Helipath-Stand bei 60 Umdrehungen/Minute (T = 20°C).

| Schichtsilikat | Schichtsilikat-Gehalt im Gel (Gew.-%) | Viskosität (m Pa · s) | |
|--|--|--------------------------|----|
| Syntheseprodukte: | | | |
| 1 | 10 | keine Gelbildung | 10 |
| 5 | 10 | | |
| 6 | 10 | | |
| 7 | 10 | | |
| 8 | 10 | | |
| 9 | 10 | | |
| 10 | 10 | | |
| 18 | 10 | | |
| Laponite RD ¹ | 10 | festes Gel 40 000 | 15 |
| Laponite RD ¹ | 2 | | |
| Bentonite: | | | |
| Dis-Thix-Extra ² | 10 | 50 000 | 20 |
| Bentonit T ³ | 10 | 8 800 | |
| ¹ Fa. Laporte Ind., London ² Fa. Schwegmann, Bonn ³ Süd-Chemie, München | | | |

Beispiel 9

Es wurde eine phosphatfreie, zeolith-haltige Textilwaschmittel-Rezeptur mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

Na-Alkylbenzolsulfonat 9,0%
 Talgfettalkohol-14 EO 2,0%
 Talgfettalkohol-5 EO 2,0%
 gehärtete Fischöl/gehärtete Rüböl (50:50)- 3,4%
 fettsäure-Na-Salz 3,4%
 Wasserglas 2,5%
 Zeolith 4A 35,0%
 Natriumsulfat 13,4%
 Natriumperborat 20,0%
 Es wurden jeweils 10 Gew.% Schichtsilikat — bezogen auf die Waschmittelgesamtmenge — zugesetzt.

Die Waschversuche mit den Waschmitteln wurden an Baumwollgewebe in einer Modellwaschapparatur durchgeführt. Die Dosierung der Waschmittel betrug 7,5 g/l. Zur Messung der Inkrustation wurden 25 Wäschen bei einer Waschttemperatur von 90°C, einer Wasserhärte von 16° dH (Ca : Mg = 5 : 1) und einem Flottenverhältnis von 1 : 20 durchgeführt. Die Inkrustationsbestimmung erfolgte durch Veraschen des Gewebe. Die Ergebnisse der Versuche sind in der Tabelle 4 zusammengefaßt. Durch den Zusatz von Schichtsilikaten wird die Inkrustation nach 25 Wäschen verringert, wobei die erfindungsgemäßen Schichtsilikattypen besonders günstige Effekte aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Produkte 8 und 18 werden in Na₂SO₄-freiem, trockenem Zustand in diese und die folgenden Waschmittelrezepturen eingearbeitet.

Tabelle 4

Inkrustation nach 25 Wäschen

| Zusatz | Asche (%) |
|--|-----------|
| — ohne Zusatz | 4,8 |
| 10% synth. Hectorit Laponite RD ¹ | 3,8 |
| 10% natürlicher Bentonit Dis-Thix-Extra ² | 3,8 |
| 10% erfindungsgemäßes Produkt 8 | 3,1 |
| 10% erfindungsgemäßes Produkt 18 | 3,1 |

¹ Fa. Laporte Ind., England
² Fa. Schwegmann, Bonn

Beispiel 10

Zwei Waschmittel der nachfolgenden Zusammensetzungen wurden hergestellt:

| | Rezepturbestandteil (%) | Waschmittel | 10-1 | 10-2 |
|----|---------------------------------------|-------------|------|------|
| | Na-Alkylbenzolsulfonat | | 4,0 | 4,0 |
| | Na-Talgfettalkoholsulfat | | 4,0 | 4,0 |
| 5 | C ₁₆₋₂₂ -Fettsäure-Na-Salz | | 0,8 | 0,8 |
| | Talgfettalkohol-5EO | | 0,8 | 0,8 |
| | C ₁₄₋₁₅ -Ox alkohol-7EO | | 3,6 | 3,6 |
| | Zeolith 4A | | 25,0 | 25,0 |
| 10 | Laponite RD | | 10,0 | — |
| | erfindungsgemäßes Schichtsilikat 8 | | — | 10,0 |
| | Natriumsilikat | | 2,75 | 2,75 |
| | Magnesiumsilikat | | 0,7 | 0,7 |
| | Na-HEDP* | | 0,8 | 0,8 |
| 15 | Na-Carbonat | | 4,0 | 4,0 |
| | Carboxymethyl-/Methylcellulose | | 0,8 | 0,8 |
| | Natriumperborat-tetrahydrat | | 23,5 | 23,5 |
| | Paraffin-Schauminhibitor | | + | + |
| | Enzym | | + | + |
| 20 | Wasser/Salze ad 100% | | | |

* Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure

Mit diesen Waschmitteln wurde unter folgenden Bedingungen gewaschen:
Haushaltstrommelwaschmaschine Siemens Siwamat 570

25 2-Laugen-Kochwaschprogramm (90°C)

3,5 kg Beladung inkl. Testgewebe

1 mit Staub/Hautfett angeschnitztes Baumwollsträngchen (15 g)

16° dH-Stadtwasser

2 × 125 g Waschmittel

30 insgesamt 25 Wasch-/Trocknungszyklen

Nachfolgend sind die Aschegehalte in Prozent von mitgewaschenen Bleichnessel-Geweben nach 5 bzw. 25 Wäschen angegeben:

| | % Asche | 10-1 | 10-2 |
|----|-----------------|------|------|
| 35 | nach 5 Wäschen | 0,6 | 0,3 |
| | nach 25 Wäschen | 1,8 | 0,6 |

40 Waschmittel 10-2 mit dem erfindungsgemäßen Schichtsilikat führt zu deutlich geringeren Aschegehalten als Waschmittel 10-1 mit Laponite RD.

Die Remissionswerte an mitgewaschener Frottierware zeigen für Waschmittel 10-2 eine deutlich geringe Vergrauungstendenz:

| | % R (Frottierware) | 10-1 | 10-2 |
|----|--------------------|------|------|
| 45 | nach 25 Wäschen | 77,7 | 81,3 |

50 Beispiel 11

Die Versuche zur Primärwaschkraft wurden in einem Launderometer unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Rezeptur und Dosierung:

55 Zeolith 4A 2,0 g/l

Schichtsilikat 1,0 g/l

Tensid 0,5 g/l (Na-Alkylbenzolsulfonat oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohol + 5EO)

Temperatur: 90°C

Waschzeit: 30 min.

60 Wasserhärte: 16° dH (Ca : Mg = 5 : 1)

Anschmutzung: Staubhautfett auf Polyester-Baumwollgewebe (veredelt)

Die Waschkraft wurde durch Messung der Remissionswerte nach dem Waschprozeß ermittelt. Die Ergebnisse der Versuche sind in der Tabelle 5 zusammengestellt. Es ist jeweils die Differenz der Remissionswerte aus 65 Waschversuchen in Gegenwart und Abwesenheit der Schichtsilikate angegeben. Es zeigt sich, daß sich die erfindungsgemäßen Schichtsilikattypen 8 und 18 v r allem in Gegenwart von nichtionischen Tensiden deutlich günstiger verhalten.

Tabelle 5:

Primärwaschkraft in Gegenwart von Schichtsilikaten
 Δ = Remission (mit Schichtsilikatzusatz) - Remission (ohne Schichtsilikat)

| Schichtsilikat | Remissionswerte Δ (%) Na-Alkylbenzolsulfonat | C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol + 5 EO | |
|-------------------------------------|--|---|----|
| synth. Hectorit Laponite RD | + 11,9 | - 9,7 | 5 |
| natürlicher Bentonit (Bentonit T) | + 3,3 | - 7,3 | 10 |
| erfindungsgemäßes Schichtsilikat 18 | + 12,4 | - 2,5 | |
| erfindungsgemäßes Schichtsilikat 8 | + 12,2 | - 1,1 | |

Beispiel 12

Die Versuche zur Primärwaschkraft wurden in einem Lauferometer unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Rezeptur und Dosierung:

Zeolith 4A 2,0 g/l

Schichtsilikat, bezogen auf Aktivsubstanz 1,0 g/l

Tensid 0,5 g/l (C₁₂₋₁₈-Fettalkohol + 5EO oder C_{14/15}-Oxalkohol + 7EO)

Temperatur: 60°C

Waschzeit: 30 min.

Wasserhärte: 16° dH (Ca : Mg = 5 : 1)

Anschmutzungen: SH-B Staubhautfett auf Baumwolle

SH-BV Staubhautfett aus Baumwolle (veredelt)

SH-PBV Staubhautfett auf Polyester-Baumwolle (veredelt)

SW-B Staubwollfett auf Baumwolle

Die als wäßrige Suspensionen eingesetzten erfindungsgemäßen Schichtsilikate besitzen folgende Zusammensetzung:

Produkt 11: 14,8 Gew.% Schichtsilikat; 12,3 Gew.% Na₂SO₄

Produkt 13: 12,2 Gew.% Schichtsilikat; 10,2 Gew.% Na₂SO₄

Die Waschkraft wurde durch Messung der Remissionswerte nach dem Waschprozeß ermittelt. Die Ergebnisse der Versuche sind in der Tabelle 6 zusammengestellt. Es ist jeweils die Differenz der Remissionswerte aus Waschversuchen in Gegenwart und Abwesenheit der Schichtsilikate angegeben. In Gegenwart der beiden nichtionischen Tenside zeigt sich deutlich die positive Wirkung der erfindungsgemäßen Schichtsilikate an unterschiedlichen Anschmutzungen.

Tabelle 6:

Primärwaschkraft in Gegenwart von Schichtsilikaten
 Δ = Remission (mit Schichtsilikatzusatz) - Remission (ohne Schichtsilikat)

| Schichtsilikat | Tensid | Remissionswerte Δ (%) | | SH-PBV | SW-B | |
|-------------------------------------|--|------------------------------|--------|--------|-------|----|
| | | SH-B | SH-BW | | | |
| synth. Hectorit Laponite RD | C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol + 5 EO | - 10,8 | - 10,9 | - 5,0 | - 7,7 | |
| natürlicher Bentonit (Bentonit T) | | - 3,8 | - 1,9 | + 6,6 | - 0,9 | |
| erfindungsgemäßes Schichtsilikat 8 | | + 1,0 | + 0,9 | + 7,2 | + 1,2 | 30 |
| erfindungsgemäßes Schichtsilikat 11 | | + 2,3 | + 3,7 | + 6,6 | + 3,6 | |
| erfindungsgemäßes Schichtsilikat 12 | | + 1,7 | - 0,1 | + 4,6 | + 1,2 | |
| erfindungsgemäßes Schichtsilikat 13 | C _{14/15} -Oxoalkohol + 7 EO | + 2,3 | + 5,2 | + 6,0 | + 3,4 | 55 |
| synth. Hectorit Laponite RD | | - 0,1 | - 6,7 | - 8,4 | - 7,0 | |
| natürlicher Bentonit (Bentonit T) | | + 2,9 | - 2,3 | + 0,9 | - 0,8 | |
| erfindungsgemäßes Schichtsilikat 8 | | + 4,0 | + 2,8 | + 3,5 | + 1,8 | 60 |
| erfindungsgemäßes Schichtsilikat 11 | | + 3,7 | + 9,3 | + 7,2 | + 4,0 | |
| erfindungsgemäßes Schichtsilikat 12 | | + 3,7 | + 3,4 | + 4,9 | + 0,4 | |
| erfindungsgemäßes Schichtsilikat 13 | | + 2,8 | + 8,2 | + 6,4 | + 2,1 | 65 |

Beispiel 13

Die folgenden Waschmittel wurden hergestellt:

| Rezepturbestandteil (%) | Waschmittel | 13-1 | 13-2 | 13-3 | 13-4 | 13-5 |
|--|-------------|------|------|-------------------|------|------|
| Na-Alkylbenzolsulfonat | | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 |
| Talgfettalkohol-5 EO | | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 |
| Talgfettalkohol-14 EO | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Oleyl-Cetylalkohol-5,9 EO | | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| C ₁₆₋₂₂ -Fettsäure-Na-Salz | | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 |
| Zeolith 4 A | | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 |
| erfindungsgemäßes Schichtsilikat 8 | | - | 10,0 | - | - | - |
| erfindungsgemäßes Schichtsilikat 17 ¹ | | - | - | 10,0 ² | - | - |
| Laponite RD | | - | - | - | 10,0 | - |
| Dis-Thix-Extra | | - | - | - | - | 10,0 |
| Natriumsilikat | | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 |
| Natriumcarbonat | | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| Carboxymethyl-/Methylcellulose | | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 |
| Natriumperborat-tetrahydrat | | 22,5 | 22,5 | 22,5 | 22,5 | 22,5 |
| Silicon-Schauminhibitor | | + | + | + | + | + |
| Natriumsulfat | | 21,0 | 11,0 | 11,0 ³ | 11,0 | 11,0 |

Wasser/Salze ad 100%

¹ Das erfindungsgemäße Schichtsilikat 17 wird als getrocknete Suspension eingesetzt, die 50 Gew.-% Schichtsilikat und 50 Gew.-% Na₂SO₄ enthält.

² bezogen auf Aktivsubstanz

³ 10 Gew.-% werden durch das erfindungsgemäße Schichtsilikat in die Waschmittelrezeptur eingebracht.

Mit diesen Waschmitteln wurde unter folgenden Bedingungen Bleichnessel-Gewebe 25 mal gewaschen:

35 Launderometer (10 Stahlkugeln)
 Flotte 1 : 12 (8,4 g Gewebe/100 ml)
 30 Min. Waschzeit inkl. Aufheizen auf 90°C
 21° dH-Wasser (Ca:Mg = 5 : 1) im Waschgang
 16° dH-Wasser (Ca:Mg = 5 : 1) in vier Spülgängen
 40 Waschmittel 7 g/l
 Nach 25 Wasch-/Spülcyclen wurde verascht:

| | % Asche | 13-1 | 13-2 | 13-3 | 13-4 | 13-5 |
|--------------------|---------|------|------|------|------|------|
| 45 nach 25 Wäschen | | 1,7 | 0,8 | 0,8 | 1,3 | 1,1 |

Waschmittel 13-2 und 13-2 mit erfindungsgemäßem Schichtsilikat zeigen eine starke Inkrustationsverringern.

Beispiel 14

50 Die folgenden Waschmittel wurden hergestellt:

Tabelle 14

| Rezepturbestandteil(%) | Waschmittel | 14-1 | 14-2 | 14-3 | 14-4 |
|---------------------------------------|-------------|------|------|------|------|
| Na-Alkylbenzolsulfonat | | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 |
| Talgfettalkohol-5 EO | | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 |
| 60 Talgfettalkohol-14 EO | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Oleyl-Cetylalkohol-5,9 EO | | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| C ₁₆₋₂₂ -Fettsäure-Na-Salz | | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 |
| 65 Zeolith 4A | | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 |
| erfindungsgemäßes Schichtsilikat 8 | | - | 10,0 | - | 10,0 |
| Sokalan CP 5 ¹ | | 2,0 | 2,0 | - | - |

(Fortsetzung)

| Rezepturbestandteil(%) | Waschmittel | 14-1 | 14-2 | 14-3 | 14-4 |
|--------------------------------|-------------|------|------|------|------|
| Na-EDTMP ² | | - | - | 0,5 | 0,5 |
| Natriumsilikat | | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 |
| Natriumcarbonat | | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| Carboxymethyl-/Methylcellulose | | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 |
| Natriumperborat-tetrahydrat | | 22,5 | 22,5 | 22,5 | 22,5 |
| Silicon-Schauminhibitor | | + | + | + | + |
| Natriumsulfat | | 13,0 | 3,0 | 14,5 | 4,5 |
| Wasser/Salze ad 100% | | | | | |

¹ Handelsprodukt der BASF, Ludwigshafen: Na-salz einer mit Maleinsäure modifizierten Polyacrylsäure.

² Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure

Mit diesen Waschmitteln wurde Bleichnessel-Gewebe 25 mal unter den bei Anwendungsbeispiel 13 beschriebenen Bedingungen im Launderometer gewaschen und anschließend verascht:

| | 14-1 | 14-2 | 14-3 | 14-4 |
|-----------------|------|------|------|------|
| % Asche | 1,9 | 0,8 | 1,6 | 0,5 |
| nach 25 Wäschen | | | | |

Wie Waschmittel 14-2 und 14-4 zeigen, ist das erfindungsgemäße Schichtsilikat auch in Gegenwart zusätzlicher Cobuilder wie Polycarboxylat oder Phosphonat inkrustationsinhibierend wirksam.

Beispiel 15

Die folgenden phosphathaltigen Waschmittel wurden hergestellt:

Tabelle 15

| Rezepturbestandteil (%) | Waschmittel | 15-1 | 15-2 | 15-3 | 15-4 |
|---------------------------------------|-------------|------|------|------|------|
| Na-Alkylbenzolsulfonat | | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 |
| Talgfettalkohol-5 EO | | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 |
| Talgfettalkohol-14 EO | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Oleyl-Cetylalkohol-5,9 EO | | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| C ₁₆₋₂₂ -Fettsäure-Na-Salz | | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 |
| erfindungsgemäßes Schichtsilikat 8 | | - | 15,0 | - | - |
| Laponite RD | | - | - | 15,0 | - |
| Dis-Thix-Extra | | - | - | - | 15,0 |
| Natriumtripolyphosphat | | 24,0 | 24,0 | 24,0 | 24,0 |
| Natriumsilikat | | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 |
| Carboxymethyl-/Methylcellulose | | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 |
| Natriumperborat-tetrahydrat | | 22,5 | 22,5 | 22,5 | 22,5 |
| Silicon-Schauminhibitor | | + | + | + | + |
| Natriumsulfat | | 21,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 |
| Wasser ad 100% | | | | | |

Die Primärwaschleistungen dieser Waschmittel wurde unter folgenden Bedingungen ermittelt:

Launderometer (10 Stahlkugeln)
Fläche 1 : 12 (8,4 g Gewebe/100 ml)
30 Min. Waschzeit inkl. Aufheizen auf 90°C
16° dH-Wasser (Ca : Mg = 5 : 1)
Waschmittel 7 g/l

Das Waschmittel 15-2 mit dem erfindungsgemäßen Schichtsilikat liefert gegenüber den Waschmitteln 15-3

und 15-4 die eindeutig besseren Resultate, z. B.:

| | % Remission | | | | | LSD-Wert 90% Sicherheit) |
|----|---|------|------|------|------|-----------------------------|
| | | 15-1 | 15-2 | 15-3 | 15-4 | |
| 5 | | | | | | |
| | Staub-Hautfett (auf veredelter Polyester/Baumwolle) | 63,7 | 63,7 | 57,0 | 60,3 | 0,5 |
| | Staub-Hautfett (auf veredelter Baumwolle) | 46,2 | 49,0 | 43,5 | 43,6 | 0,8 |
| 10 | Rotwein (auf Baumwolle) | 69,4 | 70,5 | 69,2 | 69,4 | 0,3 |
| 10 | Mit den gleichen Waschmitteln wurde in einem Modellversuch der Einfluß auf die Aschebildung nach 25 Wäschen unter folgenden Bedingungen untersucht: | | | | | |
| | 800 ml-Becherglas | | | | | |
| | Flotte 1 : 10 (Baumwollsträngchen, Bleichnessel) | | | | | |
| 15 | 21° dH-Wasser (Ca : Mg = 5 : 1) | | | | | |
| | Waschzeit: 15 Min. bei 95°C | | | | | |
| | Waschmittel: 7 g/l | | | | | |
| | 3 x Spülen nach jedem Waschen | | | | | |
| | 25 Wasch-/Spülcyclen | | | | | |
| 20 | Die Bestimmung der Bleichnessel-Aschegehalte nach 25 Wäschen ergab folgende Werte: | | | | | |
| | % Asche | 15-1 | 15-2 | 15-3 | 15-4 | |
| | nach 25 Wäschen | 7,7 | 5,6 | 6,5 | 7,2 | |
| 25 | Waschmittel 15-2, das das erfindungsgemäße Schichtsilikat enthält, zeigt demnach den günstigsten inkrustationsinhibierenden Einfluß. | | | | | |
| 30 | | | | | | |
| 35 | | | | | | |
| 40 | | | | | | |
| 45 | | | | | | |
| 50 | | | | | | |
| 55 | | | | | | |
| 60 | | | | | | |
| 65 | | | | | | |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Application number



**Eur pean Patent
Office**

EUROPEAN SEARCH REPORT

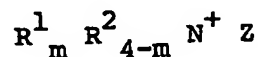
EP 80 20 1015.7;
- page 2 -

| DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | | CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl.3) |
|-------------------------------------|---|-------------------|--|
| Category | Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages | Relevant to claim | |
| A | <p>DE - A1 - 2 462 496 (HENKEL & CIE)</p> <p>* complete document *</p> <p>---</p> | | |
| | | | TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. Cl.3) |
| | | | |
| | | | |



| DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | | CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl.3) |
|---|--|--|---|
| Category | Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages | Relevant to claim | |
| P,X | <p><u>EP - A1 - 0 010 247</u> (HENKEL KG)</p> <p>* claims 1, 2, 6, 7; page 11, lines 1 to 20; page 18, lines 1 to 4; page 23, line 14 to page 15, line 8 *</p> <p>---</p> <p><u>EP - A1 - 0 001 853</u> (PROCTER & GAMBLE)</p> <p>* claims 1 to 5; page 27, paragraph 7; page 28, examples 1 to 6 *</p> <p>---</p> <p><u>DE - A1 - 2 814 083</u> (HENKEL KGAA)</p> <p>* claims 1, 4, 6, 11 *</p> <p>---</p> <p><u>US - A - B 305 417</u> (J.P. NIRSCHL et al.)</p> <p>* column 13, lines 16 to 29; column 14, lines 24 to 27; column 21, example 3 *</p> <p>---</p> <p><u>DE - A1 - 2 656 285</u> (COLGATE-PALMOLIVE)</p> <p>* claims 1, 4, 6, 8; page 20, paragraph 2 *</p> <p>---</p> <p><u>DE - A1 - 2 656 009</u> (COLGATE-PALMOLIVE)</p> <p>* claims 1, 2, 6 *</p> <p>---</p> <p><u>US - A - 4 087 369</u> (J. WEVERS)</p> <p>* complete document *</p> <p>---</p> <p style="text-align: right;">./..</p> | <p>1,3,6, 7,9</p> <p>1,3,5, 6,7,9</p> <p>1,2,6, 9</p> <p>1,4,6</p> <p>1,6</p> <p>1</p> | <p>C 11 D 3/12</p> <p>C 11 D 3/08</p> <p>C 11 D 3/39</p> <p>TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. Cl.3)</p> <p>C 11 D 3/00</p> <p>C 11 D 7/00</p> <p>CATEGORY OF CITED DOCUMENTS</p> <p>X: particularly relevant</p> <p>A: technological background</p> <p>O: non-written disclosure</p> <p>P: intermediate document</p> <p>T: theory or principle underlying the invention</p> <p>E: conflicting application</p> <p>D: document cited in the application</p> <p>L: citation for other reasons</p> <p>Δ: member of the same patent family, corresponding document</p> |
| D | | | |
| <p><input checked="" type="checkbox"/> The present search report has been drawn up for all claims</p> | | | |
| Place of search | | Date of completion of the search | Examiner |
| Berlin | | 15-12-1980 | SCHULTZE |

8. A composition according to any preceding Claim characterized in that the particulate mixture additionally comprises from 5 to 40% thereof of water-soluble cationic surfactant having the general formula:-



wherein R^1 is selected from C_{8-20} alkyl, alkenyl and alkaryl groups; R^2 is selected from C_{1-4} alkyl, and benzyl groups; Z is an anion in number to give electrical neutrality; and m is 1, 2 or 3; provided that when m is 2, R^1 has less than 15 carbon atoms and when m is 3, R^1 has less than 9 carbon atoms.

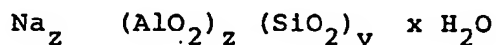
9. A granular detergent composition according to any preceding Claim characterized by:-

- (a) from 0.5% to 60% of the particulate mixture, and
- (b) from 40% to 99.5% of auxiliary detergent components in powder form comprising:-
 - (i) 5% to 35% of an inorganic per-compound yielding hydrogen peroxide in water,
 - (ii) 1% to 30% of anionic surfactant optionally in combination with nonionic, cationic, zwitterionic or ampholytic surfactant or mixture thereof, and
 - (iii) 2% to 93.5% of detergency builder.

10. A composition according to any preceding Claim prepared by dispersing the alkoxylated nonionic surfactant in liquid form onto a moving bed of a mixture of the water-insoluble silica or silicate and organic peroxy acid bleach precursor to form agglomerates and admixing the agglomerates with the auxiliary detergent components, if any, of the composition.

and hectorites having a moisture content in the range from 8 to 20% or a kaolinite-type clay selected from kaolin and metakaolin having a moisture content in the range from 0.1 to 18%.

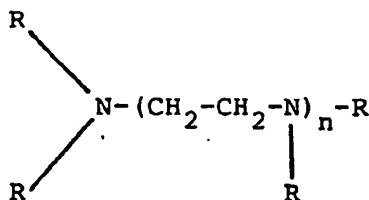
5. A composition according to any preceding Claim characterized in that the water-insoluble silicate is an aluminosilicate of the general formula:-



wherein z and y are integers of at least 6, the molar ratio of z to y is in the range from 1.0 to 0.5 and x is a number such that the moisture content of the aluminosilicate is from 10% to 28% by weight.

6. A composition according to any preceding Claim characterized in that the alkoxylated nonionic surfactant is an ethoxylated primary or secondary C₉₋₁₅ alcohol having an average degree of ethoxylation from 3 to 9 inclusive and an average HLB in the range from 9.5 to 13.5.

7. A composition according to any preceding Claim characterized in that it additionally comprises a polyphosphonic acid or salt thereof having the general formula:-



in which n is an integral number from 1 to 14 and each R is individually hydrogen or CH₂PO₃H₂ or a water-soluble salt thereof, wherein the weight ratio of the water-insoluble silica or silicate to the polyphosphonic acid or salt thereof is in the ratio of from 100:1 to 1:1.

CLAIMS

1. A granular laundry composition characterized by from 0.5% to 100%, preferably from 5% to 100% by weight of a particulate mixture having a pH in 2% aqueous dispersion of from 2.0 to 9.0 and comprising:-

- (a) finely-divided, water-insoluble natural or synthetic silica or silicate having an average primary particle size of less than 10μ and a moisture content of from 0.1% to 30%,
- (b) finely-divided organic peroxy acid bleach precursor having an average particle size of less than 500μ in a weight ratio of (a) to (b) of from 20:1 to 1:10, and
- (c) alkoxylated nonionic surfactant in a weight ratio of (a) to (c) from 20:1 to 1:3.

2. A composition according to Claim 1 characterized in that the water-insoluble silica or silicate has an average primary particle size of less than 4μ and a pore volume of at least 0.1 cc/g and wherein the particulate mixture has a moisture pick-up after 72 hours at 32°C and 80% relative humidity of no more than 3.5%.

3. A composition according to Claim 1 or 2 characterized in that the particulate mixture comprises from 15% to 60% thereof of the water-insoluble silica or silicate, from 5% to 80% of the organic peroxyacid bleach precursor, from 5% to 40% of the alkoxylated nonionic surfactant and is essentially free of inorganic per-compounds which yield hydrogen peroxide in water.

4. A composition according to any of Claims 1 to 3 characterized in that the water-insoluble silicate is a smectite-type clay selected from the group consisting of alkali and alkaline earth metal montmorillonites, saponites

| | VII | VIII | IX | X | XI |
|------------------------------------|-----|------|----|----|----|
| <u>Final Composition</u> | | | | | |
| Granules I | 39 | 50 | 15 | 24 | 6 |
| Granules II | 40 | 30 | 60 | 70 | 68 |
| 5 Sodium perborate tetrahydrate | 20 | 18 | 25 | 5 | 25 |
| Silicone prill | - | 2 | - | - | 1 |
| Alcalase enzyme | 1 | - | - | 1 | - |

10 The above products are free-flowing granular compositions having excellent detergency performance on both greasy and bleachable stains and displaying excellent physical and chemical storage characteristics.

- 38 -

EXAMPLES

| | | VII | VIII | IX | X | XI |
|--------------------|----------------------------|-----|------|----|-----|------|
| <u>Granules I</u> | | | | | | |
| | Dobanol 45-E-7 | 20 | 15 | 10 | 23 | 20 |
| 5 | MTMAC | 11 | 15 | - | - | - |
| | Silicone oil | 0.5 | - | - | 1.5 | - |
| | Imvite | 45 | - | - | - | 48 |
| | M100 | - | 50 | - | - | - |
| | Zeolite | - | - | 55 | - | - |
| 10 | Refined sedimentary kaolin | - | - | - | 43 | - |
| | TAED | 22 | - | 25 | 25 | 32 |
| | AOBS | - | 20 | - | - | - |
| | Gantrez AN119 | 1 | - | - | - | - |
| | Dequest 2041 | - | - | 10 | 7 | - |
| 15 | Brightener | 0.5 | - | - | 0.5 | - |
| <u>Granules II</u> | | | | | | |
| | LAS | 15 | 2 | - | 1 | 10 |
| | AE ₃ S | - | - | 20 | - | - |
| | Dobanol 45-E-7 | - | - | - | - | 5 |
| 20 | Dobanol 45-E-4 | - | - | - | 5 | - |
| | MTMAC | - | - | - | - | 5 |
| | Sodium tripolyphosphate | 33 | 40 | 10 | 60 | 45 |
| | Silicate | 10 | - | - | - | 10 |
| | Dequest 2041 | 3 | 5 | - | - | 0.5 |
| 25 | Wax | - | - | 1 | - | 2 |
| | Sodium sulphate & water | 39 | 53 | 69 | 34 | 22.5 |

The above products are non-bleeding, free-flowing granular compositions having high granule strength, low dust and low moisture pick-up on storage in conventional wax-laminated cations at 32°C and 80% relative humidity; they have excellent activator storage stability and rapid dispersibility in aqueous detergent media, and when added to an aqueous perborate-containing detergent medium, they provide rapid generation of peroxy acetic acid (i.e. at least about 50%, and in some instances at least 80% of the theoretical yield within about 8 minutes of addition at 25°C to a standard detergent solution containing 16,000 ppm tetrasodium pyrophosphate, 1800 ppm sodium perborate tetrahydrate and 36 ppm sodium ethylene diamine tetraacetate), with only a slow loss of peroxy acetic acid activity thereafter.

EXAMPLES VII TO XI

The following detergent compositions are prepared by dry-mixing bleach activator containing particulate mixtures (I), made by the process of Examples I to VI, with auxiliary granular mixtures (II) prepared by spray drying and, where appropriate, with sodium perborate tetrahydrate, silicone prill and enzyme. The spray-dried granular mixtures are prepared from an aqueous slurry containing the builder, surfactant components etc. by spraying in a countercurrent of hot air at an inlet temperature of 300-360°C.

All exemplified particulate mixtures herein have a pH when thoroughly dispersed in water at 2% concentration of less than 7.

- 36 -

Brightener : Disodium 4,4' -bis(2-morpholino-4-anilino-s-triazin-6-ylamino)stilbene-2:2'- disulphonate.

Dequest 2060 : Trade Name for diethylene triamine penta(methylene phosphonic acid), marketed by Monsanto

Dequest 2041 : Trade Name for ethylenediamine tetra(methylene phosphonic acid), marketed by Monsanto.

The present invention is illustrated by the following
 5 non-limiting examples:-

EXAMPLES I-VI

The following granular detergent compositions are prepared
 by spraying a mixture of the liquid or liquifiable ingre-
 dients (nonionic, cationic surfactants, silicone oil, etc.)
 10 onto a mixture of the solid ingredients (silicate, bleach
 activator, phosphonic acids etc.) in a pan granulator

EXAMPLES

| | I | II | III | IV | V | VI |
|--|----|------|------|----|----|----|
| Dobanol 45-E-7 | - | 12 | 22 | 10 | 15 | - |
| 15 Dobanol 45-E-4 | - | 8 | - | - | - | 5 |
| Dobanol 91-E-3 | 10 | - | - | - | 5 | - |
| CnAE ₉ | 12 | - | - | - | - | 15 |
| MTMAC | - | - | 9 | 5 | 5 | - |
| CDMAC | - | 5 | - | - | - | - |
| 20 LAS | - | - | - | 5 | 5 | - |
| Silicone oil | 2 | - | 1 | - | - | 1 |
| Invite (13% moisture) | - | - | 43 | - | 38 | - |
| M100 (0.6% moisture) | 44 | 49 | - | - | - | 19 |
| Zeolite A | - | - | - | 53 | - | 30 |
| 25 TAED (Particle size 150 to 250 μ) | - | - | 21.6 | 22 | - | - |
| AOBS | - | 18.3 | - | - | 22 | 20 |
| TAHD | 29 | - | - | - | - | - |
| Dequest 2041 | - | - | 2 | 5 | - | - |
| Dequest 2060 | - | 4 | - | - | 5 | - |
| 30 Gantrez AN119 | 3 | - | 1 | - | 5 | - |
| Brightener | - | 0.7 | 0.4 | - | - | - |

In the Examples which follow, the abbreviations used have the following designation:-

| | | |
|----|-------------------|--|
| | LAS | : Linear C ₁₂ alkyl benzene sulphonate |
| | AE ₃ S | : Sodium linear C ₁₂₋₁₄ alcohol sulfate including 3 ethylene oxide moieties |
| 5 | CnAE _n | : Coconut alcohol ethoxylated with n moles of ethylene oxide per mole of alcohol |
| | MTMAC | : Myristyl trimethyl ammonium chloride |
| | CDMAC | : Coconut alkyl dihydroxyethyl methyl ammonium chloride |
| | Dobanol 45-E-7 | : A C ₁₄₋₁₅ oxo-alcohol with 7 moles of ethylene oxide, marketed by Shell |
| | Dobanol 45-E-4 | : A C ₁₄₋₁₅ oxo alcohol with 4 moles of ethylene oxide, marketed by Shell |
| 10 | Dobanol 91-E-3 | : A C ₉₋₁₁ oxo alcohol with 4 moles of ethylene oxide, marketed by Shell |
| | TAED | : Tetraacetylene diamine |
| | AOBS | : Sodium p-acetoxy benzene sulphonate |
| | TAHD | : Tetraacetyl hexamethylene diamine |
| | Imvite | : Sodium montmorillonite marketed by IMV, Nevada U.S.A. |
| 15 | M100 | : Calcined kaolin marketed by English China Clays |
| | Zeolite A | : Prepared by alkali treatment of metakaolin |
| | Silicate | : Sodium silicate having an SiO ₂ :Na ₂ O ratio of 1.6. |
| | Wax | : Microcrystalline wax - Witcodur 272 M.pt 87°C |
| | Silicone Prill | : Comprising 0.14 parts by weight of an 85:15 by weight mixture of silanated silica and silicone, granulated with 1.3 parts of sodium tripolyphosphate, and 0.56 parts of tallow alcohol condensed with 25 molar proportions of ethylene oxide |
| 20 | Gantrez AN119 | : Trade Name for maleic anhydride/vinyl methyl ether copolymer, believed to have an average molecular weight of about 240,000, marketed by GAF. This was prehydrolysed with NaOH before addition. |

surface area above about 50 m²/g. intimately admixed with dimethyl silicone fluid having a molecular weight in the range from about 500 to about 200,000 at a weight ratio of silicone to silanated silica of from about 1:1 to about 1:2. The silicone suds suppressing agent is advantageously releasably incorporated in a water-soluble or water-dispersible, substantially non-surface-active detergent-impermeable carrier.

Particularly useful suds suppressors are the self-emulsifying silicone suds suppressors, described in German Patent Application DTOS 2,646,126 published April 28, 1977 and incorporated herein by reference. An example of such a compound is DC-544, commercially available from Dow Corning, which is a siloxane/glycol copolymer.

Suds modifiers as described above are used at levels of up to approximately 5%, preferably from 0.1 to 2% by weight of the nonionic surfactant. They can be incorporated into the particulates of the present invention or can be formed into separate particulates that can then be mixed with the particulates of the invention. The incorporation of the suds modifiers as separate particulates also permits the inclusion therein of other suds controlling materials such as C₂₀-C₂₄ fatty acids, microcrystalline waxes and high MWt copolymers of ethylene oxide and propylene oxide which would otherwise adversely affect the dispersibility of the matrix. Techniques for forming such suds modifying particulates are disclosed in the previously mentioned Bartolotta et al U.S. Patent No. 3,933,672.

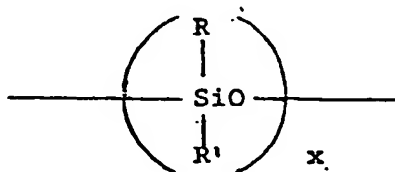
Preferred soil suspending and anti-redeposition agents include methyl cellulose derivatives and the copolymers of maleic anhydride and either methyl vinyl ether or ethylene.

Another class of stain removal additives useful in the present invention are enzymes.

Preferred enzymatic materials include the commercially available amylases, and neutral and alkaline proteases conventionally incorporated into detergent compositions. Suitable enzymes are discussed in U.S. Patents 3,519,570 and 3,533,139.

Other optional ingredients include suds modifiers particularly those of suds suppressing type, exemplified by silicones, and silica-silicone mixtures.

U.S. Patent 3,933,672 issued January 20, 1976, to
5 Bartollota et al., incorporated herein by reference, discloses a silicone suds controlling agent. The silicone material can be represented by alkylated polysiloxane materials such as silica aerogels and xerogels and hydrophobic silicas of various types. The silicone material
10 can be described as siloxane having the formula:



wherein x is from about 20 to about 2,000 and R and R' are each alkyl or aryl groups, especially methyl, ethyl, propyl, butyl and phenyl. The polydimethylsiloxanes (R and R' are
15 methyl) having a molecular weight within the range of from about 200 to about 2,000,000, and higher, are all useful as suds controlling agents. Additional suitable silicone materials wherein the side chain groups R and R' are alkyl, aryl, or mixed alkyl or aryl hydrocarbyl groups exhibit
20 useful suds controlling properties. Examples of the like ingredients include diethyl-, dipropyl-, dibutyl-, methyl-, ethyl-, phenylmethylpolysiloxanes and the like. Additional useful silicone suds controlling agents can be represented by a mixture of an alkylated siloxane, as referred to
25 hereinbefore, and solid silica. Such mixtures are prepared by affixing the silicone to the surface of the solid silica. A preferred silicone suds controlling agent is represented by a hydrophobic silanated (most preferably trimethylsilanated) silica having a particle size in the range from
30 about 10 millimicrons to 20 millimicrons and a specific

are contemplated by this invention; a preferred mixture contains alkyl benzene sulfonate having 11 to 13 carbon atoms in the alkyl group or paraffin sulfonate having 14 to 18 carbon atoms and either an alkyl sulfate having 8 to 18, preferably 12 to 18, carbon atoms in the alkyl group, or an alkyl polyethoxy alcohol sulfate having 10 to 16 carbon atoms in the alkyl group and an average degree of ethoxylation of 1 to 6.

Suitable detergent builder salts useful herein can be of the polyvalent inorganic and polyvalent organic types, or mixtures thereof. Non-limiting examples of suitable water-soluble, inorganic alkaline detergent builder salts include the alkali metal carbonates, borates, phosphates, polyphosphates, tripolyphosphates and bicarbonate.

Examples of suitable organic alkaline detergency builder salts are:-

- (1) water-soluble amino polyacetates, e.g. sodium and potassium ethylenediaminetetraacetates, nitrilotriacetates, and N-(2-hydroxyethyl)nitrilodiacetates;
- (2) water-soluble salts of phytic acid, e.g. sodium and potassium phytates;
- (3) water-soluble polyphosphonates, including, sodium, potassium and lithium salts of ethane-1-hydroxy-1,1-diphosphonic acid; sodium, potassium and lithium salts of methylenediphosphonic acid and the like.

A further class of builder salts is the insoluble aluminosilicate type which functions by cation exchange to remove polyvalent mineral hardness and heavy metal ions from solution. A preferred builder of this type has the formulation $\text{Na}_2(\text{AlO}_2)_z(\text{SiO}_2)_y \cdot x\text{H}_2\text{O}$ wherein z and y are integers of at least 6, the molar ratio of z to y is in the range from 1.0 to about 0.5 and x is an integer from about 15 to about 264. Compositions incorporating builder salts of this type form the subject of British Patent Specification No. 1,429,143, published March 24, 1976, German Patent Application OLS 2433,485, published February 6, 1975, and OLS 2,525,778 published January 2, 1976, the disclosures of which are incorporated herein by reference.

alkyl phenol ethylene oxide ether sulfate containing about 1 to about 10 units of ethylene oxide per molecule and wherein the alkyl groups contain about 8 to about 12 carbon atoms.

- 5 Other useful anionic detergent compounds herein include the water-soluble salts or esters of α -sulfonated fatty acids containing from about 6 to 20 carbon atoms in the fatty acid group and from about 1 to 10 carbon atoms in the ester group; water-soluble salts of 2-acyloxy-
10 alkane-1-sulfonic acids containing from about 2 to 9 carbon atoms in the acyl group and from about 9 to about 23 carbon atoms in the alkane moiety; alkyl ether sulfates containing from about 10 to 18, especially about 12 to 16, carbon atoms in the alkyl group and from about 1 to 12,
15 especially 1 to 6, more especially 1 to 4 moles of ethylene oxide; water-soluble salts of olefin sulfonates containing from about 12 to 24, preferably about 14 to 16, carbon atoms, especially those made by reaction with sulfur trioxide followed by neutralization under conditions such
20 that any sultones present are hydrolysed to the corresponding hydroxy alkane sulfonates; water-soluble salts of paraffin sulfonates containing from about 8 to 24, especially 14 to 18 carbon atoms, and β -alkyloxy alkane sulfonates containing from about 1 to 3 carbon atoms in the alkyl
25 group and from about 8 to 20 carbon atoms in the alkane moiety.

The alkane chains of the foregoing non-soap anionic surfactants can be derived from natural sources such as coconut oil or tallow, or can be made synthetically as
30 for example using the Ziegler or Oxo processes. Water solubility can be achieved by using alkali metal, ammonium or alkanolammonium cations; sodium is preferred. Magnesium and calcium are preferred cations under circumstances described by Belgian patent 843,636 invented by Jones et al,
35 issued December 30, 1976. Mixtures of anionic surfactants

sulfonates, alpha-sulfo-carboxylates and their esters, alkyl glyceryl ether sulfonates, fatty acid monoglyceride sulfates and sulfonates, alkyl phenol polyethoxy ether sulfates, 2-acyloxy-alkane-1-sulfonate, and beta-alkyloxy alkane sulfonate.

5 A particularly suitable class of anionic surfactants includes water-soluble salts, particularly the alkali metal, ammonium and alkanolammonium salts or organic sulfuric reaction products having in their molecular
10 structure an alkyl or alkaryl group containing from about 8 to about 22, especially from about 10 to about 20 carbon atoms and a sulfonic acid or sulfuric acid ester group. (Included in the term "alkyl" is the alkyl portion of acyl groups). Examples of this group of synthetic
15 detergents which form part of the detergent compositions of the present invention are the sodium and potassium alkyl sulfates, especially those obtained by sulfating the higher alcohols. (C_{8-18}) carbon atoms produced by reducing the glycerides of tallow or coconut oil and sodium and
20 potassium alkyl benzene sulfonates, in which the alkyl group contains from about 9 to about 15, especially about 11 to about 13, carbon atoms, in straight chain or branched chain configuration, e.g. those of the type described in U.S.P. 2,220,099 and 2,477,383 and those prepared from
25 alkylbenzenes obtained by alkylation with straight chain chloroparaffins (using aluminium trichloride catalysis) or straight chain olefins (using hydrogen fluoride catalysis). Especially valuable are linear straight chain alkyl benzene sulfonates in which the average of the alkyl group is about
30 11.8 carbon atoms, abbreviated as $C_{11.8}$ LAS.

Other anionic detergent compounds herein include the sodium C_{10-18} alkyl glyceryl ether sulfonates, especially those ethers of higher alcohols derived from tallow and coconut oil; sodium coconut oil fatty acid monoglyceride
35 sulfonates and sulfates; and sodium or potassium salts of

mellitic acid, pyromellitic acid and the phthalic acid derivatives disclosed in British Patent 1,425,343; ethylene diamine tetra(methylenephosphonic acid), diethylene triamine penta(methylenephosphonic acid) and the acid salts of the
5 above organic acids. Of the above, the preferred organic acids are citric, glycollic and lactic acids and the two phosphonic acids.

Where necessary or desirable, the pH regulating agent is present in the particulate mixture in an amount sufficient
10 to provide a pH in 2% aqueous solution of the detergent composition, in the range from about 2 to 9.0, preferably from about 3 to 8.5, especially from about 4 to 7. If the detergent compositions contain perborate, however, the pH is preferably less than about 7 under these conditions.
15 Generally, from about 0.5% to 25%, especially from about 1 to 10% of the regulating agent by weight of the particulate mixture is sufficient.

Other optional ingredients which can be added to the present composition either as part of the particulate
20 mixture or as a separate particulate admixture include surfactants other than the nonionic and cationic surfactants specified hereinbefore, suds modifiers, chelating agents, anti-redeposition and soil suspending agents, optical brighteners, bactericides, anti-tarnish agents, enzymatic
25 materials, fabric softeners, antistatic agents, perfumes, bleach catalysts and detergency builders.

The surfactant can be any one or more surface active agents selected from anionic, zwitterionic, non-alkoxylated nonionic and amphoteric classes and mixtures thereof.
30 Specific examples of each of these classes of compounds are disclosed in Laughlin & Heuring U.S. Patent No. 3,929,678 issued 30th December, 1975 which is hereby specifically incorporated herein by reference.

Suitable synthetic anionic surfactants are water-soluble
35 salts of alkyl benzene sulfonates, alkyl sulfates, alkyl polyethoxy ether sulfates, paraffin sulfonates, alpha-olefin

as well as those wherein the ester linkage in the above formula is replaced with a reverse ester, amide or reverse amide linkage.

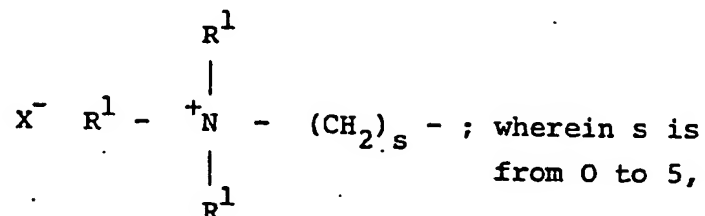
Particularly preferred examples of this type of cationic surfactant include caproyl choline ester quaternary ammonium halides ($R^2 = C_9$ alkyl), palmitoyl choline ester quaternary ammonium halides ($R^2 = C_{15}$ alkyl), myristoyl choline ester quaternary ammonium halides ($R^2 = C_{13}$ alkyl) and lauroyl choline ester ammonium halides ($R^2 = C_{11}$ alkyl).

Additional preferred cationic surfactants are fully disclosed in British Patent Application No. 79-25946 and incorporated herein by reference.

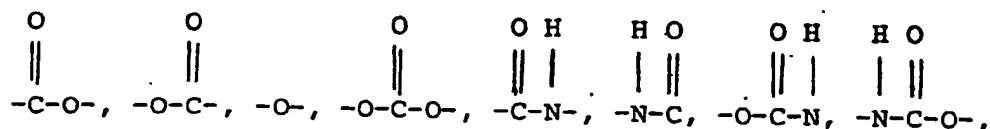
The above water-soluble cationic surfactants can be employed in nonionic/cationic surfactant mixtures in a weight ratio of from about 10:6 to about 20:1, more preferably from about 10:2 to about 10:6, and particularly from about 10:3 to 10:5.

As mentioned earlier, a pH regulating agent can be added to provide the necessary pH control, suitable regulating agents being selected from inorganic or organic acids or acid salts or mixtures of such materials. Preferred inorganic agents include sodium and potassium bicarbonates, acid pyrophosphates, acid orthophosphates, bisulfates and boric acid. Suitable organic agents include lactic acid, glycollic acid and ether derivatives thereof as disclosed in Belgium Patents 821,368, 821,369 and 821,370; succinic acid, malonic acid, (ethylenedioxy) diacetic acid, maleic acid, diglycollic acid, tartaric acid, tartronic acid and fumaric acid, citric acid, aconitic acid, citraconic acid, carboxymethyloxy succinic acid, lactoxysuccinic acid, and 2-oxa-1,1,3- propane tricarboxylic acid; oxydisuccinic acid, 1,1,2,2-ethane tetracarboxylic acid, 1,1,3,3-propane tetracarboxylic acid and 1,1,2,3-propane tetracarboxylic acid; cyclopentane-cis, cis, cis-tetracarboxylic acid, cyclopentadienide pentacarboxylic acid, 2,3,4,5-tetrahydrofuran-cis, cis, cis-tetracarboxylic acid, 2,5-tetrahydrofuran-cis-cis dicarboxylic acid, 1,2,3,4,5,6-hexane-hexacarboxylic acid

wherein R^1 is C_1 to C_4 alkyl; R^2 is C_5 to C_{30} straight or branched chain alkyl or alkenyl, alkyl benzene, or



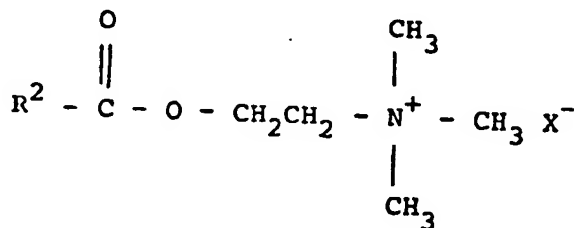
- R^3 is C_1 to C_{20} alkyl or alkenyl; a is 0 or 1; n is 0 or 1;
 5 m is from 1 to 5; Z^1 and Z^2 are each selected from the group consisting of:



- and wherein at least one of said groups is selected from the
 10 group consisting of ester, reverse ester, amide and reverse amide; and X is an anion which makes the compound water-soluble, preferably selected from the group consisting of halide, methyl sulfate, hydroxide, and nitrate, preferably chloride, bromide or iodine.

- 15 In addition to the advantages of the other cationic surfactants disclosed herein, this particular cationic component is environmentally desirable, since it is biodegradable, both in terms of its long alkyl chain and its nitrogen-containing segment.

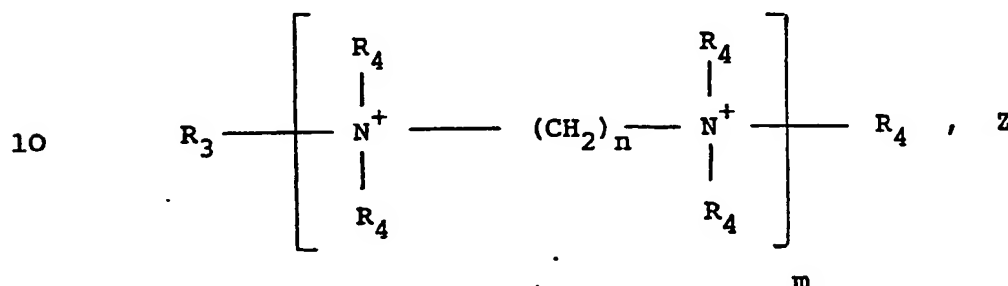
- 20 Particularly preferred cationic surfactants of this type are the choline ester derivatives having the following formula:



sulphonic acids and from sulphuric acid esters. A preferred example of an organic acid anion is a C₆₋₁₂ alkaryl sulphonate.

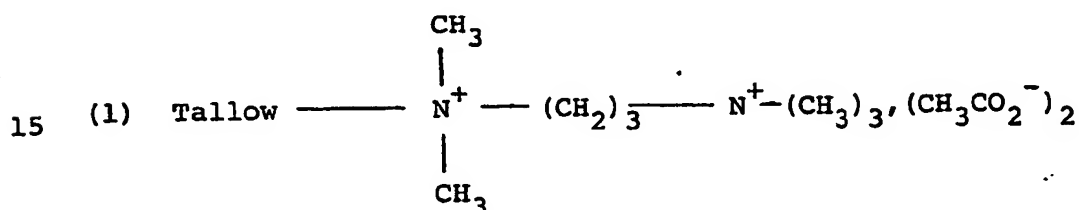
Of all the above cationic surfactants, especially preferred are dodecyl dimethyl hydroxyethyl ammonium salts and dodecyl dihydroxyethyl methyl ammonium salts.

Another group of useful cationic compounds are the polyammonium salts of the general formula:

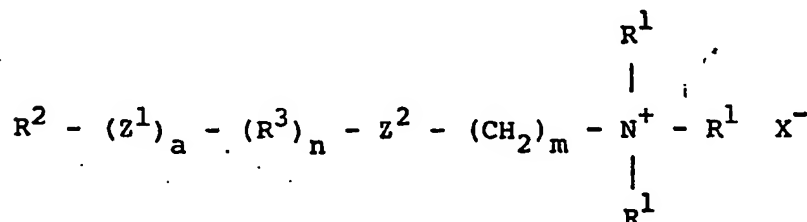


wherein R₃ is selected from C₈ to C₂₀ alkyl, alkenyl and alkaryl groups; each R₄ is C₁₋₄ alkyl; n is from 1 to 6; and m is from 1 to 3.

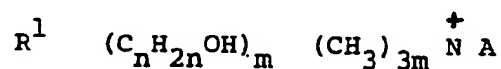
A specific example of a material in this group is:



A further preferred type of cationic component, which is described in Japanese Patent Application No. 79-39413 and incorporated herein by reference, has the formula:



more than 14. Preferably, the total number of such alkoxy groups is from 1 to 7 with each polyalkoxy group (R^2) independently containing from 1 to 7 alkoxy groups; more preferably, the total number of such alkoxy groups is from 1 to 5 with each polyalkoxy group (R^2) independently containing from 1 to 3 alkoxy groups. Especially preferred are cationic surfactants having the formula:



wherein R^1 is as defined immediately above, n is 2 or 3 and m is 1, 2 or 3.

Particularly preferred cationic surfactants of the class having m equal to 1 are dodecyl dimethyl hydroxyethyl ammonium salts, dodecyl dimethyl hydroxypropyl ammonium salts, myristyl dimethyl hydroxyethyl ammonium salts and dodecyl dimethyl dioxyethylenyl ammonium salts. When m is equal to 2, particularly preferred cationic surfactants are dodecyl dihydroxyethyl methyl ammonium salts, dodecyl dihydroxypropyl methyl ammonium salts, dodecyl dihydroxyethyl ethyl ammonium salts, myristyl dihydroxyethyl methyl ammonium salts, cetyl dihydroxyethyl methyl ammonium salts, stearyl dihydroxyethyl methyl ammonium salts, oleyldihydroxyethyl methyl ammonium salts, and dodecyl hydroxy ethyl hydroxypropyl methyl ammonium salts. When m is 3, particularly preferred cationic surfactants are dodecyl trihydroxyethyl ammonium salts, myristyl trihydroxyethyl ammonium salts, cetyl trihydroxyethyl ammonium salts, stearyl trihydroxyethyl ammonium salts, oleyl trihydroxy ethyl ammonium salts, dodecyl dihydroxyethyl hydroxypropyl ammonium salts and dodecyl trihydroxypropyl ammonium salts.

In the above, the usual inorganic salt counterions can be employed, for example, chlorides, bromides and borates. Salt counterions can also be selected from organic acid anions, however, such as the anions derived from organic

include C_{12} alkyl trimethylammonium halide and C_{14} alkyl trimethylammonium halide.

Where m is equal to 2, the R^1 chains should have less than 14 carbon atoms. Particularly preferred cationic materials of this class include di- C_8 alkyldimethylammonium halide and di- C_{10} alkyldimethylammonium halide materials.

Where m is equal to 3, the R^1 chains should be less than 9 carbon atoms in length. An example is trioctyl methyl ammonium chloride.

10 Another highly preferred group of cationic compounds have the general formula:

15 $R^1 R_m^2 R_{3-m}^3 N^+ A$ wherein R^1 represents a C_{6-24} alkyl or alkenyl group or a C_{6-12} alkaryl group, each R^2 independently represents a $(C_n H_{2n} O)_x$ group where n is 2, 3 or 4 and x is from 1 to 14, the sum total of $C_n H_{2n} O$ groups in R_m^2 being from 1 to 14, each R^3 independently represents a C_{1-12} alkyl or alkenyl group, an aryl group or a C_{1-6} alkaryl group, m is 1, 2
20 or 3, and A is an anion.

In this group of compounds, R^1 is selected from C_{6-24} alkyl or alkenyl groups and C_{6-12} alkaryl groups; R^3 is selected from C_{1-12} alkyl or alkenyl groups and C_{1-6} alkaryl groups. When m is 2, however, it is preferred that the sum
25 total of carbon atoms in R^1 and R_{3-m}^3 is no more than about 20 with R^1 representing a C_{8-18} alkyl or alkenyl group. More preferably the sum total of carbon atoms in R^1 and R_{3-m}^3 is no more than about 17 with R^1 representing a C_{10-16} alkyl or alkenyl group. When m is 1, it is again preferred that
30 the sum total of carbon atoms in R^1 and R_{3-m}^3 is no more than about 17 with R^1 representing a C_{10-16} alkyl or alkaryl group.

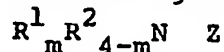
Additionally in this group of compounds, the total number of alkoxy radicals in polyalkoxy groups (R_m^2)
35 directly attached to the cationic charge centre should be no

OPTIONAL COMPONENTS

Various optional ingredients can be incorporated into the composition of the present invention in order to increase its efficacy particularly in the area of stain removal. The total amount of such optional ingredients normally lies in the range 1%-70%, preferably 1%-30% of the particulate mixture when incorporated directly therein, or in the range 40%-99.5% preferably 50%-80% when incorporated in the remainder of the composition. The most preferred optional ingredients are those that enhance the removal of stains of an oily nature, or those susceptible to bleaching.

In the former category, the addition of a water-soluble cationic surfactant to the present compositions has been found to be useful. Suitable cationic surfactants are those having a critical micelle concentration for the pure material of at least 200 p.p.m. and preferably at least 500 p.p.m. specified at 30°C and in distilled water. Literature values are taken where possible, especially surface tension or conductimetric values - see Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant System, P. Mukerjee and K.J. Mysels, NSRDS - NBS 36 (1971).

A highly preferred group of cationic surfactants of this type have the general formula:



wherein R^1 is selected from C_8 - C_{20} alkyl, alkenyl and alkaryl groups; R^2 is selected from C_1 - C_4 alkyl and benzyl groups; Z is an anion in number to give electrical neutrality; and m is 1, 2 or 3; provided that when m is 2 R^1 has less than 15 carbon atoms and when m is 3, R^1 has less than 9 carbon atoms.

Where m is equal to 1, it is preferred that R^2 is a methyl group. Preferred compositions of this mono-long chain type include those in which R^1 is a C_{10} to C_{16} alkyl group. Particularly preferred compositions of this class

Neodols which have about 25% 2-methyl branching (Dobanol and Neodol being Trade Names of Shell) or Synperonics, which are understood to have about 50% 2-methyl branching (Synperonic is a Trade Name of I.C.I.) or the primary
5 alcohols having more than 50% branched chain structure sold under the Trade Name Lial by Liquichimica. Specific examples of nonionic surfactants falling within the scope of the invention include Dobanol 45-4, Dobanol 45-7, Dobanol 45-9, Dobanol 91-3, Dobanol 91-6, Dobanol 91-8,
10 Synperonic 6, Synperonic 14 and the condensation products of coconut alcohol with an average of between 5 and 12 moles of ethylene oxide per mole of alcohol, the coconut alkyl portion having from 10 to 14 carbon atoms. Secondary linear alkyl ethoxylates are also suitable in the present
15 compositions, especially those ethoxylates of the Tergitol series having from about 9 to 15 carbon atoms in the alkyl group and up to about 11, especially from about 3 to 9, ethoxy residues per molecule.

3. The compounds formed by condensing ethylene oxide with
20 a hydrophobic base formed by the condensation of propylene oxide with propylene glycol. The molecular weight of the hydrophobic portion generally falls in the range of about 1500 to 1800. Such synthetic nonionic detergents are available on the market under the Trade Name of "Pluronic"
25 supplied by Wyandotte Chemicals Corporation.

Of the above, highly preferred are alkoxyated nonionic surfactants having an average HLB in the range from about 9.5 to 13.5, especially 10 to 12.5 as this is found to provide granules having the optimum combination of hydro-
30 phobicity and water-dispersibility. Preferably, also the melting point of the nonionic surfactant is no more than about 32°C, more preferably no more than about 28°C. Highly suitable nonionic surfactants of this type are ethoxylated primary or secondary C₉₋₁₅ alcohols having an average degree
35 of ethoxylation from about 3 to 9, more preferably from about 5 to 8. The nonionic surfactants are incorporated in a silicate/nonionic weight ratio of from about 20:1 to 1:3, preferably from about 10:1 to 1:1, especially from about 3:1 to about 5:4.

which may be aliphatic or alkyl aromatic in nature. The length of the polyoxyalkylene group which is condensed with any particular hydrophobic group can be readily adjusted to yield a water-soluble compound having the desired degree of balance between hydrophilic and hydrophobic elements.

Examples of suitable nonionic detergents include:

1. The polyethylene oxide condensates of alkyl phenol, e.g. the condensation products of alkyl phenols having an alkyl group containing from 6 to 12 carbon atoms in either a straight chain or branched chain configuration, with ethylene oxide, the said ethylene oxide being present in amounts equal to 5 to 15 moles of ethylene oxide per mole of alkyl phenol. The alkyl substituent in such compounds may be derived, for example, from polymerised propylene, di-isobutylene, octene and nonene. Other examples include dodecylphenol condensed with 9 moles of ethylene oxide per mole of phenol; dinonylphenol condensed with 11 moles of ethylene oxide per mole of phenol; nonylphenol and di-isooctylphenol condensed with 12 moles of ethylene oxide.
2. The condensation product of primary or secondary aliphatic alcohols having from 8 to 24 carbon atoms, in either straight chain or branched chain configuration, with from 1 to about 18 moles of alkylene oxide per mole of alcohol. Preferably, the aliphatic alcohol comprises between 9 and 15 carbon atoms and is ethoxylated with between 2 and 12, desirably between 3 and 9 moles of ethylene oxide per mole of aliphatic alcohol. Such nonionic surfactants are preferred from the point of view of providing good to excellent detergency performance on fatty and greasy soils, and in the presence of hardness sensitive anionic surfactants such as alkyl benzene sulfonates. The preferred surfactants are prepared from primary alcohols which are either linear (such as those derived from natural fats or, prepared by the Ziegler process from ethylene, e.g. myristyl, cetyl, stearyl alcohols), or partly branched such as the Dobanols and

wherein R is alkyl, preferably acetyl or phenyl, prepared by the acylation of a guanidine salt. Other classes of compounds include acyl sulphonamides, e.g. N-phenyl N-acetyl benzene sulphonamide as disclosed in British Patent Specification

5 No. 1003310 and triazine derivatives such as those disclosed in British Patent Specification Nos. 1104891 and 1410555. Particularly preferred examples of triazine derivatives are the di- and triacetyl derivatives of 2,4,6,-trihydroxy-1,3,5-triazine, 2-chloro-4,6-dimethoxy-S-triazine and

10 2,4-dichloro 6-methoxy-S-triazine. Piperazine derivatives such as 1,4-diacylated 2,5-diketo piperazine as described in British Patent Specification Nos. 1339256 and 1339257 are also useful as are water soluble alkyl and aryl chloroformates such as methyl, ethyl and phenyl chloroformate disclosed in

15 British Patent Specification No. 1242106.

Of the forgoing classes of activators, the preferred classes are those that produce a peroxycarboxylic acid on reaction with an inorganic persalt. In particular the preferred classes are the imides, oximes and esters especially the

20 phenol esters and imides.

Specific preferred materials are solid and are incorporated in the instant compositions in finely divided form, i.e., with an average particle size of less than about 500μ , more preferably less than about 350μ , especially

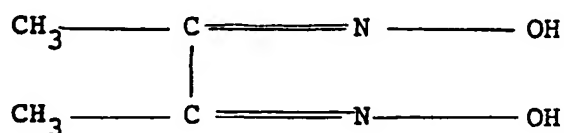
25 less than about 150μ . Highly preferred materials include methyl o-acetoxy benzoate, sodium-p-acetoxy benzene sulphonate, Bisphenol A diacetate, tetra acetyl ethylene diamine, tetra acetyl hexamethylene diamine and tetra-acetyl methylene diamine.

30 THE NONIONIC SURFACTANT

An alkoxyated nonionic synthetic detergent is a further essential component of the instant compositions. Such nonionic detergent materials can be broadly defined as compounds produced by the condensation of alkylene oxide groups

35 (hydrophilic in nature) with an organic hydrophobic compound,

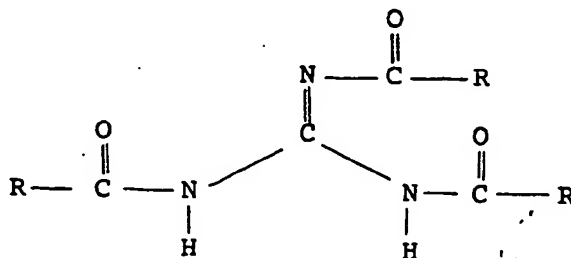
hydroxylamine and the commonest class of dioximes are those derived from 1,2-diketones and ketonic aldehydes, such as dimethyl glyoxime



- 5 The acylated derivatives of this compound are of particular value as organic peroxy compound precursors, examples being diacetyl dimethyl glyoxime, dibenzoyl dimethyl glyoxime and phthaloyl dimethyl glyoxime.

(e) Carbonates

- 10 Substituted and unsubstituted aliphatic, aromatic and alicyclic esters of carbonic and pyrocarbonic acid have also been proposed as organic peroxy compound precursors. Typical examples of such esters are p-carboxy phenyl ethyl carbonate, sodium-p-sulphophenyl ethyl carbonate, sodium-p-sulphophenyl n-propyl carbonate and diethyl pyrocarbonate. The use of such esters as inorganic persalt activators in detergent compositions is set forth in British Patent Specification No. 970950.
- 15
- 20 In addition to the foregoing classes, numerous other materials can be utilised as organic peroxy compound precursors including triacyl guanidines of formula:-



Acylated hydantoin derivatives also fall within this general class of organic peroxy compound precursors. The hydantoins may be substituted e.g. with lower alkyl groups and one or both nitrogen atoms may be acylated.

5 Examples of compounds of this type are N-acetyl hydantoin, N,N-diacetyl, 5,5-dimethyl hydantoin, 1-phenyl, 3-acetyl hydantoin and 1-cyclohexyl, 3-acetyl hydantoin. These and similar compounds are described in British Patent Specification Nos. 965672 and 1112191.

10 Another class of nitrogen compounds of the imide type are the N,N -diacyl methylene diformamides of which N,N-diacetyl methylamine diformamide is the preferred member. This material and analogous compounds are disclosed in British Patent Specification No. 1106666.

15

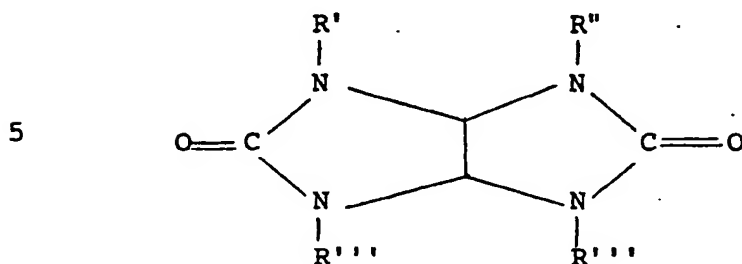
(c) Imidazoles

N-acyl imidazoles and similar five-membered ring systems form a further series of compounds useful as inorganic peroxy compound precursors. Specific examples
20 are N-acetyl benzimidazole, N-benzoyl imidazole and its chloro- and methyl-analogues. Compounds of this type are disclosed in British Patent Specification Nos. 1234762, 1311765 and 1395760.

(d) Oximes

25 Oximes and particularly acylated oximes are also a useful class of organic peroxy compound precursors for the purpose of this invention. Oximes are derivatives of hydroxylamine from which they can be prepared by reaction with aldehydes and ketones to give aldoximes
30 and ketoximes respectively. The acyl groups may be C₁-C₁₂ aliphatic or aromatic in character, preferred acyl groups being acetyl, propionyl, lauroyl, myristyl and benzoyl. Compounds containing more than one carbonyl group can react with more than one equivalent of

Acylated glycourils form a further group of compounds falling within the general class of imide peroxy compound precursors. These materials have the general formula:-



in which at least two of the R groups represent acyl radicals having 2 to 8 carbon atoms in their structure. The preferred compound is tetra acetyl glycouril in which the R groups are all CH_3CO - radicals. The acylated glycourils are described in British Patent Specification Nos. 1246338, 1246339, and 1247429.

10

Other imide-type compounds suitable for use as peroxy compound precursors in the present invention are the N-(halobenzoyl) imides disclosed in British Patent Specification No. 1247857, of which N-m-chloro benzoyl succinimide is a preferred example, and poly imides containing an N-bonded-COOR group, e.g. N-methoxy carbonyl phthalimide, disclosed in British Patent Specification No. 1244200.

15

N-acyl and N,N'-diacyl derivatives of urea are also useful peroxy compound precursors for the purposes of the present invention, in particular N-acetyl dimethyl urea, N,N'-diacetyl ethylene urea and N,N'-diacetyl dimethyl urea. Compounds of this type are disclosed in Netherlands Patent Application No. 6504416 published 10th October, 1966. Other urea derivatives having inorganic persalt activating properties are the mono- or di-N-acylated azolinones disclosed in British Patent Specification No. 1379530.

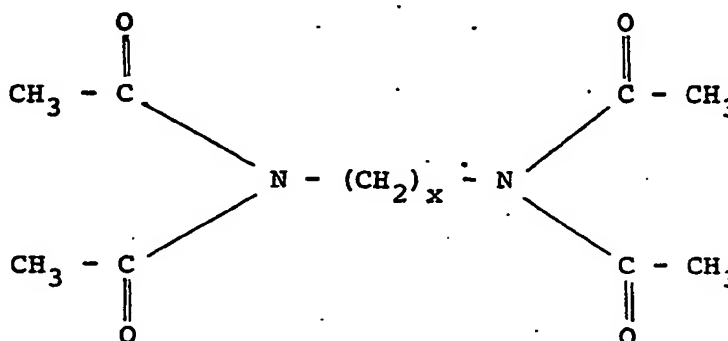
20

25

N-acyl adipimides and N-acyl glutarimides. Imides of the above-mentioned types are described in British Patent Specification No. 855735 the disclosures of which are hereby incorporated specifically herein by reference.

Two further preferred groups of materials in this class are those in which X in the above formula is either a second diacylated nitrogen atom i.e. substituted hydrazines, or a difunctional hydrocarbonyl groups such as a C_1-C_6 alkylene group further substituted with a diacylated nitrogen atom i.e. tetra acylated alkylene diamines.

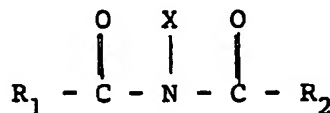
Particularly preferred compounds are N,N,N',N'-tetra acetylated compounds of formula:-



in which x can be 0 or an integer between 1 and 6, examples are tetra acetyl methylene diamine (TAMD) where x=1, tetra acetyl ethylene diamine (TAED) where x=2, and tetra acetyl hexamethylene diamine (TAHD) where x=6. Where x=0 the compound is tetra acetyl hydrazine (TAH). These and analogous compounds are described in British Patent Specification Nos. 907,356, 907,357, and 907,358.

(b) Imides

Imides suitable as organic peroxy compound precursors in the present invention are compounds of formula:-



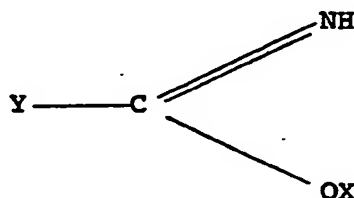
5 in which R_1 and R_2 , which can be the same or different are independently chosen from a C_1 - C_4 alkyl group or an aryl group and X is an alkyl, aryl or acyl radical (either carboxylic or sulphonic). Typical compounds are those in which R_1 is a methyl, ethyl, propyl or phenyl group but the preferred compounds are those in
10 which R_2 is also methyl, examples of such compounds being N,N-diacetylaniline, N,N-diacetyl-p-chloroaniline and N,N-diacetyl-p-toluidine. Either one of R_1 and R_2 together with X may form a heterocyclic ring containing the nitrogen atom. An illustrative class having this
15 type of structure is the N-acyl lactams, in which the nitrogen atom is attached to two acyl groups, one of which is also attached to the nitrogen in a second position through a hydrocarbyl linkage. A particularly preferred example of this class is N-acetyl caprolactam.
20 The linkage of the acyl group to form a heterocyclic ring may itself include a heteroatom, for example oxygen, and N-acyl saccharides are a class of precursors of this type.

25 Examples of cyclic imides in which the reactive centre is a sulphonic radical are N-benzene sulphonyl phthalimide, N-methanesulphonyl succinimide and N-benzene sulphonyl succinimide. These and other N-sulphonyl imides useful herein are described in British
30 Patent Specification No. 1242287.

Attachment of the nitrogen atoms to three acyl groups occurs in the N-acylated dicarboxylic acid imides such as the N-acyl phthalimides, N-acyl succinimides,

A further group of esters are the acyl phenol sulphonates and acyl alkyl phenol sulphonates. Examples of the former include sodium acetyl phenol sulphonate (alternatively described as sodium p-acetoxy benzene sulphonate) and sodium benzoyl phenol sulphonate (alternatively described as sodium p-benzoyloxy benzene sulphonate). Examples of acyl alkyl phenol sulphonates include sodium 2-acetoxy 5-dodecyl benzene sulphonate, sodium 2-acetoxy 5-hexyl benzene sulphonate and sodium 2-acetoxy capryl benzene sulphonate. The preparation and use of these and analogous compounds is given in British Patent Specification Nos. 963135 and 1147871.

Esters of imidic acids have the general formula:-



wherein X is substituted or unsubstituted $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ alkyl or aryl and Y can be the same as X and can also be -NH_2 . An example of this class of compounds is ethyl benzimidate wherein Y is C_6H_5 and X is ethyl.

Other specific esters include p-acetoxy acetophenone and 2,2-di-(4-hydroxyphenyl) propane diacetate. This last material is the diacetate derivative of 2,2-di(4-hydroxyphenyl) propane more commonly known as Bisphenol A which is an intermediate in the manufacture of polycarbonate resins. Bisphenol A diacetate and methods for its manufacture are disclosed in German DAS No. 1260479 published February 8th, 1968 in the name of VBB Chemiefaserwerk Schwarza "Wilhelm Piesch",

Other suitable water-insoluble silicas or silicates include those having an amorphous or gel-like structure, for example, silica aerogels, amorphous aluminosilicates, precipitated silica, silica xerogels, fumed silica, and
5 magnesium silicates of formula $n\text{MgO}:\text{SiO}_2$ wherein n is from about 0.25 to 4.0, preferably about 0.3 to 1.5, for example 0.3125.

THE ORGANIC PEROXYACID BLEACH PRECURSOR

Organic peroxy compound precursors, or inorganic per
10 salt activators as they are usually known, are well known in the art and are described extensively in the literature.

Examples of various classes of peroxy compound precursors include:-

(a) Esters

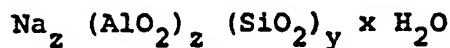
15 Esters suitable as peroxy compound precursors in the present invention include esters of monohydric substituted and unsubstituted phenols, substituted aliphatic alcohols in which the substituent group is electron withdrawing in character, mono- and disaccharides, N-
20 substituted derivatives of hydroxylamine and esters of imidic acids. The phenol esters of both aromatic and aliphatic mono- and dicarboxylic acids can be employed. The aliphatic esters can have 1 to 20 carbon atoms in the acyl group, examples being phenyl laurate, phenyl
25 myristate, phenyl palmitate and phenyl stearate. Of these, o-acetoxy benzoic acid and methyl o-acetoxy benzoate are especially preferred. Diphenyl succinate, diphenyl azeleate and diphenyl adipate are examples of phenyl aliphatic dicarboxylic acid esters. Aromatic
30 esters include phenyl benzoate, diphenyl phthalate and diphenyl isophthalate.

A specific example of an ester of a substituted aliphatic alcohol is trichloroethyl acetate. Examples
35 of saccharide esters include glucose pentaacetate and sucrose octaacetate. An exemplary ester of hydroxylamine is acetyl aceto hydroxamic acid.

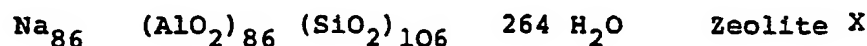
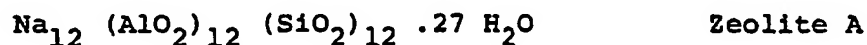
These and other esters suitable for use as peroxy compound precursors in the present invention are fully described in British Patent Specification Nos. 836988
40 and 1147871.

Hydrite UF, all available from the Georgia Kaolin Company, Hydrasperse and Hydrasheen 90, available from the J.M. Huber Corporation and Kaolin M100 available from English China Clays.

- 5 Other suitable water-insoluble silicates include aluminosilicates of the zeolite-type, particularly those of the general formula:-



- wherein z and y are integers of at least 6, the molar ratio
10 of z to y is in the range from 1.0 to 0.5 and x is a number such that the moisture content of the aluminosilicate is from about 10% to about 28% by weight. Preferred aluminosilicates of this type belong to the faujasite group and include faujasite itself and the synthetic zeolites A, X and
15 Y conventionally represented by the following formulae:-

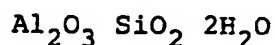


- Highly preferred zeolites are prepared from metakaolin by
20 treatment at about 80-100°C either with alkali alone (in the case of zeolites having a 1:1 $\text{AlO}_2:\text{SiO}_2$ ratio such as Zeolite A) or with mixtures of alkali and additional silica provided, for instance, in the form of sodium silicate or colloidal silica (in the case of zeolites having $\text{AlO}_2:\text{SiO}_2$
25 ratios of less than 1, e.g. Zeolite X).

Preferably, the aluminosilicates have an average primary particle size of less than about 4 microns, especially less than about 1 micron, and an external surface area in excess of about 5 m^2/g , especially greater than about 10 m^2/g .

Smectite-type clays as described above, having a primary particle size of less than about 0.05μ and an external surface area greater than about $15\text{ m}^2/\text{g}$, preferably greater than about $50\text{ m}^2/\text{g}$ are particularly suitable in the present compositions. In practice however, these clays tend to exist as larger-sized agglomerates having agglomerate size of from about 1μ to about 75μ . Their moisture content is preferably adjusted to within the range from about 8% to about 20%, especially from about 10% to 15% by weight of the clay.

Turning to the kaolinite-type clays, kaolinite itself is well-recognized as a light-coloured, powdery material having the approximate formula:-



and a specific gravity of about 2.6. The kaolinites useful in the present invention are naturally derived, i.e. they are not synthetic minerals and in consequence often contain minor proportions (<2%) of iron, calcium, magnesium and titanium oxides. The kaolinites may be subjected to special processing, e.g. by calcining to give metakaolin of approximate formula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, or may be surface modified with inorganic materials such as alumina. The kaolinite clays should have a mean particle size of less than about 1 micron, preferably less than 0.5 microns and preferred clays also have a specific surface of at least $10\text{ m}^2/\text{gram}$; most preferably at least $15\text{ m}^2/\text{gram}$.

Because kaolinite clays are non-swelling in character, their particle size in the dry state is substantially the same as that in the wet (dispersed) state. In this context, particularly useful commercially available kaolinite clays are those which are treated by the so-called "wet process" i.e., are purified by a water washing procedure and are accordingly in a "dispersed" form.

Specific non-limiting examples of commercial kaolinite clays useful herein include Hydrite 10, Kaophile 2 and

The trioctahedral minerals are primarily divalent metal ion based and comprise the prototype talc and the members hectorite $(\text{OH})_4\text{Si}_{8-y}\text{Al}_y(\text{Mg}_{6-x}\text{Li}_x)\text{O}_{20}$, saponite $(\text{OH})_4(\text{Si}_{8-y}\text{Al}_y)(\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_x)\text{O}_{20}$, saunonite $(\text{OH})_4\text{Si}_{8-y}\text{Al}_y(\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_x)\text{O}_{20}$,
 5 vermiculite $(\text{OH})_4\text{Si}_{8-y}\text{Al}_y(\text{Mg}_{6-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{20}$, wherein y has a value of 0 to about 2.0 and x has a value of 0 to about 6.0.

While all of the above smectite-type clays can be incorporated in the compositions of the invention, particularly preferred smectite-type clays have ion-exchange
 10 capacities of at least 50 meq/100 g clay (measured, for instance, as described in "The Chemistry and Physics of Clays", p.p 264-265, Interscience (1979)). Especially preferred materials of this type include alkali and alkaline earth metal montmorillonites, saponites and hectorites,
 15 specific examples of which are as follows:-

Sodium Montmorillonite

Brock
 Volclay BC
 Gelwhite GP
 20 Thixo-Jel 1
 Ben-A-Gel
 Invite

Sodium Hectorite

Veegum F.
 25 Laponite SP

Sodium Saponite

Barasym NAS 100

Calcium Montmorillonite

Soft Clark
 30 Gelwhite L

Lithium Hectorite

Barasym LIH 200